



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

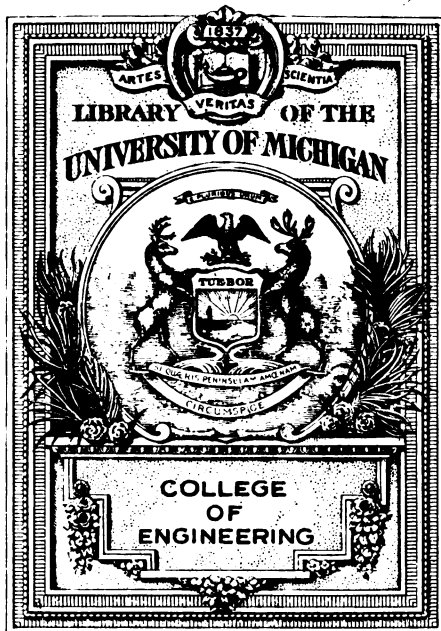
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

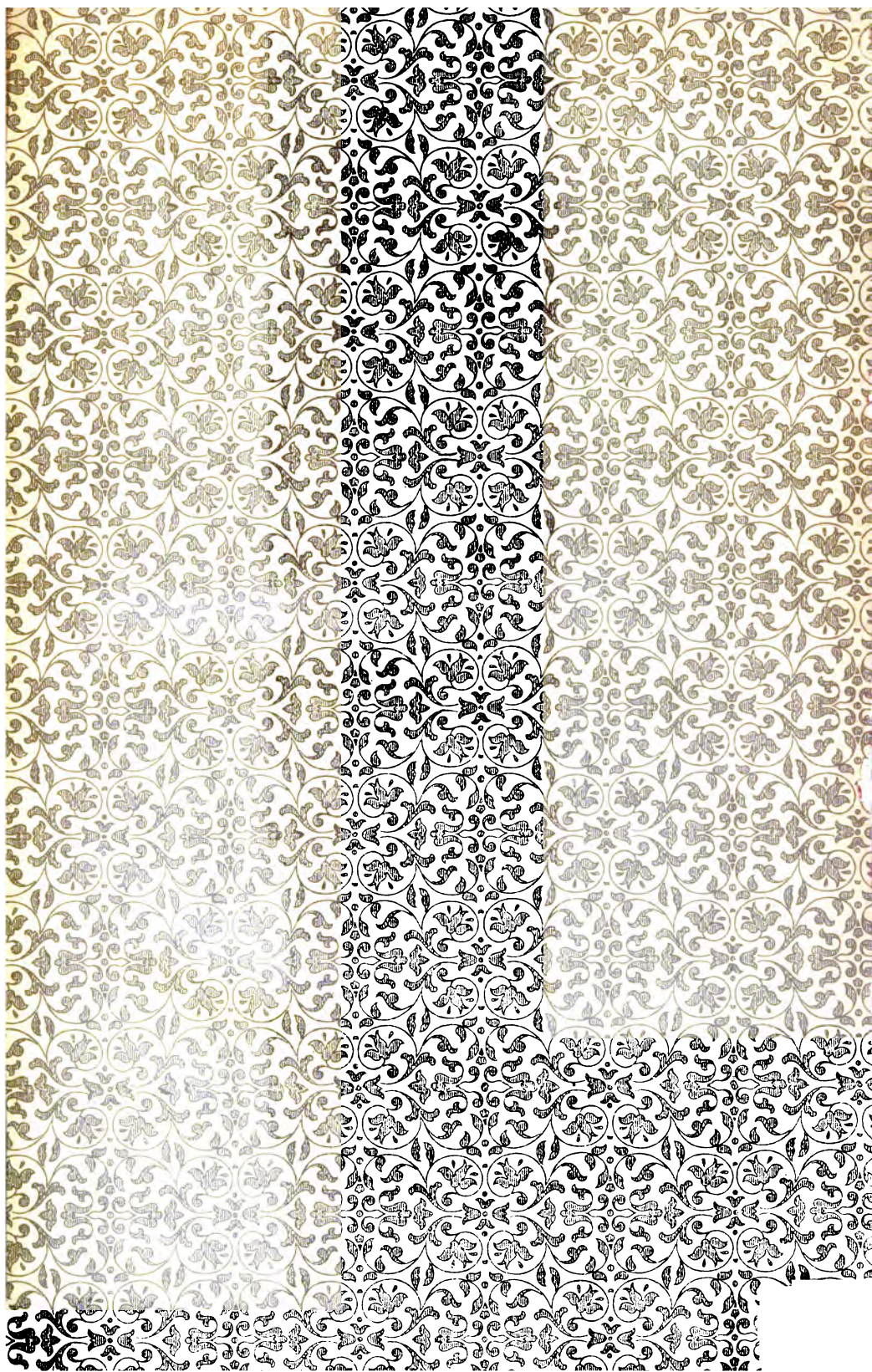
- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



THE GIFT OF
PROF. ALEXANDER ZIWET



not interested in

class - the

from 1st year

Sun, Aug 19, 10:00

Wed Sept 23 10:30 - 12:30

Bring dictionary

BB

pencil.

2465

Alexander Zisch

10.2

East Engin

Library

QD

501

.H478g

GRUNDZÜGE

DER

MATHEMATISCHEN CHEMIE

ENERGETIK DER CHEMISCHEN ERSCHEINUNGEN

VON

Dr. GEORG HELM

O. PROFESSOR AN DER K. TECHN. HOCHSCHULE ZU DRESDEN .

MIT 17 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1894.

East Eng. Lit.
Prof. Alex. Ziwet
94.
4-10-1923

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung, sind vorbehalten.

04-27-23 - C. B.

Vorwort.

Der Titel mathematische Chemie will in dem Sinne verstanden sein, in dem man von mathematischer Physik zu reden gewöhnt ist. Er soll kennzeichnen, dass es die Absicht dieses Schriftchens ist, die Ergebnisse der neueren Forschungen auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie nach deduktiver Methode zusammenzustellen.

Das Gebiet mathematischer Naturbetrachtung, das in seinen Anfängen als physikalische Chemie bezeichnet wurde, kann in seinem jetzigen Entwicklungsstadium von einem allgemeinen theoretischen Standpunkte aus überblickt werden, ja es erscheint geradezu als eine der klarsten und abgerundeten Bestätigungen des Energieprinzips. Dass trotzdem noch einzelne Teile der mathematischen Chemie ohne Bezug oder mit bloss beiläufiger Rücksicht auf dieses allgemeine Prinzip aus untergeordneten Gesichtspunkten, etwa aus dem Begriffe des osmotischen Druckes in Verbindung mit Gasanalogien oder aus molekularhypothetischen Ansichten hergeleitet werden, erklärt sich durch die Verschiedenheit der Ausgangspunkte für die neueren experimentellen Arbeiten, sowie aus dem früheren Mangel an Anerkennung für die Gibbs'schen Theorien.

Das Zurückgehen auf Willard Gibbs und — soweit die Begriffe der eigentlichen Thermodynamik genügen — auf Horstmann erschien mir als eine Reinigung des wissenschaftlichen Lehr-

gebäudes von Vorstellungen, die für seinen Aufbau unnötig geworden sind. Im Lichte weniger fundamentalen, durch das Energieprinzip zusammengehaltenen Begriffe gewinnt das Ganze eine Übersichtlichkeit, die besonders für die erste Einführung in diese Lehren vorteilhaft sein dürfte.

Die Bezugnahme auf Experimente konnte in dieser Schrift knapp gehalten werden; die Experimente sollen ja hier nicht, wie bei induktiver Darstellung zur Ausbildung der Begriffe hinführen, sondern nur diese Begriffe erläutern und den Leser mit ihrem Gebrauche vertraut machen. Aber auch in anderen Stücken überhebt Ostwald's umfassendes Werk den Bearbeiter dieses Wissenszweiges der Aufgabe, sich über die Einzeluntersuchungen zu verbreiten, und wenn ich vielleicht nach dem Geschmacke manches Lesers mich in dieser Hinsicht zu sehr beschränkt habe, so hoffe ich, dass dabei die leitenden Begriffe um so schärfer hervortreten und sich durch die Einfachheit ihrer Verwendung einprägen.

Dresden, August 1894.

Georg Helm.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Teil.

Die Energie.

1. Abschnitt.	Das Energieprinzip in der Anwendung auf chemische Vorgänge	1
2. „	Die Darstellungsform der Messungsergebnisse über chemische Energieunterschiede	2
3. „	Berücksichtigung der Temperatur- und Aggregatsveränderungen	8
4. „	Die mechanischen Energieformen	11
5. „	Berücksichtigung der Volumenergie der Gase	14

Zweiter Teil.

Die Entropie.

1. Abschnitt.	Die Energiefaktoren	24
2. „	Die Thermodynamik des vollkommenen Gases	28
3. „	Der Kreisprozess	32
4. „	Die Entropie der Gase und Gasgemische	39
5. „	Beziehungen zwischen Wärme und Volumenergie	42
6. „	Beziehungen zwischen Wärme und elektrischer Energie	58

Dritter Teil.

Die chemische Intensität.

1. Abschnitt.	Die allgemeinen Eigenschaften der chemischen Intensität	70
2. „	Die einfache chemische Reaktion	79
3. „	Das chemische Gleichgewicht	85

VI

Inhaltsverzeichnis.

4. Abschnitt.	Der Gefrier- und Siedepunkt, sowie der Dampfdruck hochverdünnter Lösungen	98
5. „	Der osmotische Druck	106
6. „	Die Diffusion	111
7. „	Der zeitliche Verlauf der chemischen Reaktion	117

Vierter Teil.

Die Stufe der Mannigfaltigkeit oder Freiheit der chemischen Erscheinungen.

1. Abschnitt.	Die Phasenregel	124
2. „	Das Gleichgewicht der Phasen	128
3. „	Chemische Reaktionen, die von mehreren Parametern abhängen	130

Erster Teil.

Die Energie.

Das Energieprinzip in der Anwendung auf chemische Vorgänge.

Die Grundlage für die mathematische Behandlung chemischer Erscheinungen bildet das Energieprinzip, das sich auf keinem Gebiete der mathematischen Naturerkenntnis so selbständig und leistungsfähig gezeigt hat, als auf dem der thermischen und der daran anschliessenden chemischen Vorgänge.

Das Energieprinzip wird dem Studium der chemischen Erscheinungen am zweckmässigsten in folgender Form zu Grunde gelegt¹⁾:

Der augenblickliche Zustand eines Körpers oder Körperteils sei durch die jeweiligen Werte gewisser veränderlicher Grössen, wie räumliche Koordinaten, Geschwindigkeit, Temperatur, elektrische Ladung u. s. w. bestimmt, die als Parameter des Körpers bezeichnet werden sollen. Dann kommt jedem kleinsten Körperteile in jedem Augenblicke ein bestimmter Wert einer gewissen veränderlichen Grösse zu, seiner Eigenenergie, der nur vom augenblicklichen Zustande des Körperteils abhängt, also eine Funktion jener Parameter ist. Diese Funktion hat die Eigenschaft, dass jede in der Natur mögliche Veränderung als eine Zunahme der Eigenenergie einiger Körper und Abnahme der Eigenenergie anderer dergestalt aufgefasst werden kann, dass der Gesamtbetrag aller Eigenenergien bei allen Veränderungen in der Natur unverändert bleibt.

Das so gefasste Energieprinzip ist offenbar nicht schlechthin beweisbar, sondern sagt eine Betrachtungsweise der Naturerscheinungen aus, die ihre Berechtigung durch den Erfolg nachzuweisen hat. Bisher ist es in vielen Fällen möglich gewesen, die Eigenenergie der eine Veränderung erleidenden Körper so zu definieren, dass jene Auffassungsweise der Veränderung sich durchführbar und vorteilhaft erwies, und die Experimente haben immer ergeben, dass der Unterschied zweier

¹⁾ Über die allmähliche Ausbildung dieser Anschauungsweise der Naturerscheinungen vergl. des Verfassers Lehre von der Energie. Lpz. Felix 1887.

so definierten Eigenenergien unabhängig von der Art der Umwandlung war, welche die eine in die andere überführt.

Was insbesondere die chemischen Veränderungen betrifft, so haben es Lavoisier und Laplace schon 1780 als selbstverständlichen Grundsatz hingestellt, dass alle Wärmez- und -abgänge, die ein Körpersystem während einer Zustandsänderung zeigt, in umgekehrter Ordnung auftreten, wenn das System in seinen Anfangszustand zurückkehrt. Freilich hatte sich wohl diese Ansicht an den Erfahrungen über umkehrbare Vorgänge, wie Aggregatsänderungen oder Auflösungen, entwickelt, bei deren Umkehrung alle Zwischenzustände in umgekehrter Ordnung durchlaufen werden. Aber gerade bei chemischen Vorgängen findet selten Umkehrbarkeit statt. Dass allgemein auch zwei verschiedene chemische Reaktionen, die den Zustand *A* in den Zustand *B* überführen, gleichviel Energie entwickeln, also der Energieunterschied zwischen *A* und *B* nur von diesen Zuständen abhängt, nicht von der Art des Übergangs, ist von Hess 1840¹⁾ nachgewiesen worden. Er führte z. B. H_2OSO_3 durch Wasserzusatz in eine bestimmte Hydrierungsstufe der Schwefelsäure über und das so gewonnene Hydrat durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit in wässrige Ammoniumsulfatlösung. Es erwies sich, wenn die Reaktion in einem Kalorimeter stattfand, dass innerhalb der Versuchsgrenzen gleichviel Wärme entwickelt wurde, gleichgültig welches Hydrat zunächst hergestellt worden war, — und zwar wurde ebensoviel Wärme entwickelt, als bei unmittelbarem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, also unmittelbarer Überführung von H_2OSO_3 in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{aq}$. Die Versuche von Hess haben später zahlreiche Bestätigungen durch genauere Experimente gefunden.

Die Darstellungsform der Messungsergebnisse über chemische Energieunterschiede.

Da sich bei allen Naturerscheinungen die Eigenenergien nur durch ihre Veränderungen bekunden, so sind nur Unterschiede der Energien der Messung zugänglich, oder die Eigenenergie ist nur bis auf eine Konstante bestimmbar, welche die Eigenenergie bedeutet, die der betrachtete Körper in einem willkürlich wählbaren, dann aber festzuhaltenden Normalzustande besitzt.

Gemessen wird der Unterschied zwischen der Eigenenergie eines Körpers in einem Zustande *A*, etwa dem Normalzustande, und in einem Zustande *B* am einfachsten dadurch, dass man den Körper so aus dem einen in den andern Zustand überführt, dass alle ihm entzogene Energie in einer einzigen Energieform²⁾, z. B. als Wärme

¹⁾ Pogg. Ann. 50. — Klassiker d. exakten Wiss. Bd. 9.

²⁾ Eine strenge Fassung des Begriffs Energieform, wie sie vom Verfasser a. a. O. angebahnt wurde, kommt hier vorläufig nicht in Betracht.

im Kalorimeter, erscheint. Insbesondere lassen sich die bei chemischen Reaktionen auftretenden Energieunterschiede in vielen Fällen unmittelbar als Wärmeenergie messen.

Als Wärmeeinheit oder Kalorie, cal., wählt man, um die Übereinstimmung mit den sonst gebräuchlichen Einheiten möglichst zu wahren, die Wärmeenergie, die nötig ist, um die Masse eines Gramms Wasser um 1 Grad Celsius (des Luftthermometers) zu erwärmen. Da die spezifische Wärme des Wassers eine Funktion der Temperatur ist, so muss eine strengere Definition noch aussagen, von welcher Temperatur an die Erwärmung um 1° C. erfolgen soll. Man wählt entweder 0° C. als Anfangstemperatur und bezeichnet die darauf bezügliche Wärmeeinheit als Nullkalorie, oder man wählt den hundertsten Teil der zur Erwärmung von 0° bis 100° nötigen Wärme als Einheit, die sogenannte mittlere Kalorie, oder endlich man wählt die gebräuchliche Beobachtungstemperatur zwischen 15 und 20° als Anfangstemperatur und nennt die darauf bezügliche Einheit Gebrauchskalorie. Als Definition einer praktischen Einheit empfiehlt sich die von Dieterici¹⁾ im Anschluss an den Gebrauch des Eiskalorimeters vorgeschlagene Definition der mittleren Kalorie als der Wärme, die soviel Eis von 0° schmilzt, dass die Volumabnahme gleich dem Volum von 15,44 mg Quecksilber ist. Die in der Definition der Kalorie liegenden Verschiedenheiten sind übrigens bei der zur Zeit erreichbaren Genauigkeit für thermochemische Messungsergebnisse ohne Belang, müssen aber bei Konstantenumrechnungen Berücksichtigung finden. 1 mittlere Kalorie = 1,0045 Nullkalorien.

Da die thermochemischen Energieunterschiede durch grosse, nur auf einige Hunderte von Einheiten feststellbare Zahlen gemessen werden, wenn man die soeben definierte Kalorie als Einheit benutzt, so sind grössere Einheiten vorgeschlagen worden, eine hundert- und eine tausendfach grössere Einheit, die als Ostwald'sche Kalorie, K., und als grosse Kalorie, Cal., bezeichnet werden mögen, während die oben definierte Kalorie von ihnen, wenn nötig, als kleine Kalorie, cal., unterschieden werden soll. Es gelten also die Beziehungen

$$1 \text{ cal.} = 1 \text{ g.}^{\circ}\text{C.}$$

$$1 \text{ K.} = 100 \text{ g.}^{\circ}\text{C.} = 100 \text{ cal.}$$

$$1 \text{ Cal.} = 1000 \text{ g.}^{\circ}\text{C.} = 1000 \text{ cal.}$$

Zu einem knappen und klaren Ausdruck der Beobachtungsergebnisse über chemische Energien bedarf es noch der Wahl geeigneter Einheiten für die Mengen der Stoffe, in denen diese Energien aufgespeichert sind. Die Stöchiometrie hat — ausser zu der Erkenntnis,

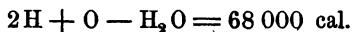
¹⁾ Wied. Ann. 33; 1888.

dass diese Mengen den Massen oder Gewichten¹⁾ der Stoffe proportional sind — vor allem zu Verhältniszahlen geführt, die den einzelnen chemischen Stoffen als spezifische Eigenschaften zukommen, den Molekulargewichten, und drückt diese mittels der chemischen Zeichen der Stoffe aus. Die chemische Energetik wendet dieselben Zeichen an, kann sich aber aus nahe liegenden Gründen nicht mit Verhältniszahlen begnügen. Das chemische Zeichen einer chemischen Verbindung soll vielmehr hier soviel Gramm bedeuten, als das Molekulargewicht anzeigt, es soll die sogenannte Gramm-Molekel oder das Mol (Ostwald²⁾) darstellen. Die Menge des Wassers wird z. B. für chemische Zwecke vorteilhafter als nach Gramm nach dieser dem Wasser spezifisch zukommenden Einheit von 18 Gramm, dem Mol oder der Gramm-Molekel des Wassers gemessen, so das $n \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Menge von $18 n$ Gramm Wasser bezeichnet. Die Folge hiervon ist, dass auch die Atomgewichtszeichen in Gramm gemessene Massen darstellen; H bedeutet 1 Gramm von Wasserstoffatomen, O 16 Gramm von Sauerstoffatomen, also O_2 32 Gramm Sauerstoff u. s. f.

Die chemischen Zeichen werden ausser zur Bezeichnung spezifischer Masseneinheiten zweitens noch in der Energetik verwendet, um die Eigenenergien darzustellen, die in diesen Masseneinheiten enthalten sind. Dass 18 Gramm flüssiges Wasser weniger Energie besitzen, als die 2 Gramm Wasserstoff und 16 Gramm Sauerstoff, aus denen sie sich bilden, zusammen genommen bei derselben Temperatur enthalten, und zwar um rund 68 000 cal. weniger, lässt sich nun einfach durch die Formel darstellen



oder



Das Auftreten einer Energiemenge in der Formel lässt genügend erkennen, dass hier die chemischen Zeichen in der zweiten Bedeutung als Energiegrößen, nicht als durch Massen gemessene Mengen auftreten.

Erfolgt nun die Verbrennung des Wasserstoffs so, dass nur Wärme entwickelt wird (kalorimetrische Bombe), auch nichts von dieser Wärme zur Temperaturänderung des Reaktionsproduktes Verwendung findet, so werden bei der Bildung von je 18 Gramm Wasser 68 Cal. Wärme entwickelt; sind dagegen die Umstände, unter denen die Reaktion erfolgt, solche, dass die Energie noch in anderen Formen auftritt, so

¹⁾ Gewicht wird gleichbedeutend mit Masse gebraucht, also verschieden von Schwere oder Schwerkraft. Der ursprüngliche Begriff der Masse sagt ihre Beziehung zur kinetischen Energie aus, wie Ostwald nachdrücklich betont. Dass sie auch zur potentiellen und zur chemischen Energie in Beziehung steht, ist ein Erfahrungsergebnis.

²⁾ Die Bezeichnung Mol empfiehlt sich für unsere Darstellung besonders noch deswegen, weil sie vor molekularhypothetischen, atomistischen Vorstellungen schützt.

entwickelt sich um den Betrag der letzteren weniger Wärme; durch die Gleichung wird eben nur ausgesagt, dass der Energieunterschied zwischen den mit $2\text{H} + \text{O}$ und mit H_2O bezeichneten Zuständen jener 18 Gramm Substanz 680 K. beträgt.

Die Aufklärung aller bei Aufstellung und Verwendung einer chemischen Energiegleichung zu berücksichtigenden Umstände ist die Aufgabe der nächsten Abschnitte.

Zunächst dürfte noch eine Angabe am Platze sein über den Einfluss, den die Verschiedenheiten in der Feststellung der Atomgewichte auf die Werte der Energieunterschiede ausüben. Wenn man zu $\text{O} = 16$ den wahrscheinlichsten Wert $\text{H} = 1,0032$ stellt, so findet man durch eine leichte Umrechnung den Energieunterschied zwischen Wasser und seinen Elementen um 24 cal. grösser, als er oben angegeben wurde; wählt man $\text{H} = 1$, $\text{O} = 15,95$, so wird der Energieunterschied um 189 cal. kleiner, als der angegebene.

Noch sei bemerkt, dass die auf die Gramm-Molekel oder das Mol bezogenen, in Wärmemass ausgedrückten Energieunterschiede Reaktionswärmen bei konstantem Volum, auch Wärmetönungen bei konstantem Volum genannt werden. Sie werden positiv gerechnet, wenn die Eigenenergie bei der Reaktion abnimmt, und heissen je nach der chemischen oder physikalischen Natur der Reaktion Aggregats-, Lösungs-, Modifikations-, Verdünnungs-, Verbrennungswärmen u. s. f. Die Lehre von der Bestimmung dieser chemischen Energieunterschiede wird als Thermochemie bezeichnet.

Es mögen einige Rechnungen folgen, die bereits auf Grund der wenigen bisher eingeführten thermochemischen Begriffe durchführbar sind.

Verbindet sich H_2SO_4 mit $n \cdot \text{H}_2\text{O}$, so entstehen nach J. Thomsen

$$\frac{n}{n + 1,798} 17\,860 \text{ cal.},$$

eine Formel, die von den Beobachtungen nur bei mittleren Verdünnungen zwischen $n = 50$ und $n = 1000$ merkliche, aber immerhin geringe Abweichungen zeigt. Wieviel Wärme R entwickelt sich hiernach bei der Vermischung von $x \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ mit $m \cdot \text{H}_2\text{O}$, unter der Voraussetzung, dass die bei der Mischung auftretenden Volumänderungen keinen bemerklichen Energieunterschied herbeiführen?

Offenbar ist R das x -fache der Wärmeentwicklung, die $1 \text{H}_2\text{SO}_4$ mit $(m : x) \cdot \text{H}_2\text{O}$ liefert, also, da $m : x = n$ als gleichbedeutend zu setzen ist,

$$R = x \frac{m : x}{\frac{m}{x} + 1,798} \cdot 17\,860 = \frac{mx}{m + 1,798x} \cdot 17\,860 \text{ cal.}$$

Welche Erwärmung wird durch Zusatz einer sehr kleinen Menge dx der Säure zur Mischung von $x \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ mit $m \cdot \text{H}_2\text{O}$ erzeugt, und

andererseits welche Erwärmung durch Zusatz einer sehr kleinen Wassermenge dm ?

Man findet durch Differentiation ¹⁾

$$\frac{\partial R}{\partial x} dx = \frac{m^2}{(m + 1,798x)^2} 17860 \cdot dx = \frac{n^2}{(n + 1,798)^2} 17860 \cdot dx$$

$$\frac{\partial R}{\partial m} dm = \frac{1,798x^2}{(m + 1,798x)^2} 17860 \cdot dm = \frac{1,798}{(n + 1,798)^2} 17860 \cdot dm.$$

Bis zu welcher Verdünnung bringt der Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure eine grössere Erwärmung hervor, als der eines Tropfens Wasser von gleichem Gewicht?

Wiegen beide Tropfen dM Gramm, so enthält der Schwefelsäure-tropfen

$$dx = \frac{dM}{98}$$

Gramm-Molekeln, der Wassertropfen aber

$$dm = \frac{dM}{18}.$$

Nun ist $\frac{\partial R}{\partial x} dx \geq \frac{\partial R}{\partial m} dm$, je nachdem $n^2 dx \geq 1,798 dm$ oder

$$n^2 \geq \frac{1,798 \cdot 98}{18}, \quad n \geq 3,1.$$

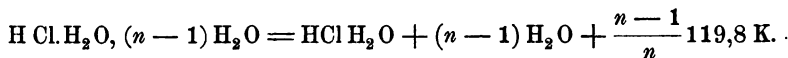
Setzt man dem Gemisch aus $x \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und $m \cdot \text{H}_2\text{O}$ gleichzeitig $dx \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und $dm \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu, so entsteht, wie eine einfache Rechnung lehrt, in dem Falle, dass

$$dm : dx = m : x = n$$

ist, keine andere Wärmeentwicklung als die durch Mischung der kleinen Beträge dx und dm herbeigeführte.

Wieviel Wärme Q entwickelt sich, wenn der verdünnten Salzsäure $\text{HCl} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ unbegrenzt Wasser zugesetzt wird?

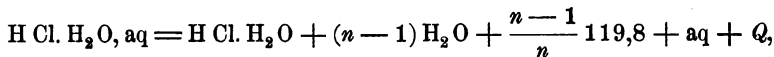
Aus der von J. Thomsen herrührenden Angabe



folgt, indem man $n = \infty$ setzt,



Andererseits muss die gewünschte Wärme Q der Gleichung genügen



wobei noch $(n-1) \text{H}_2\text{O}$ in aq eingerechnet werden kann.

¹⁾ Horstmann, Theor. Chemie in Graham-Otto's Lehrbuch II. 1885.

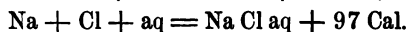
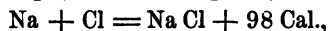
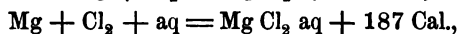
Die Subtraktion beider Gleichungen führt auf

$$Q = \frac{119,8}{n} K.,$$

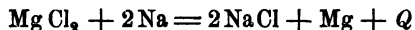
während Berthelot $\frac{116,2}{n}$ durch den Versuch fand¹⁾.

Schon die vorangehenden Beispiele zeigen Anwendungen des in dem Energieprinzip ohne weiteres enthaltenen Satzes, dass alle Reaktionen oder Reihen von Reaktionen, die einen Stoff in einen andern überführen, den gleichen Energieunterschied, eben den Unterschied der Eigenenergien dieser Stoffe, liefern müssen. Führt dieser Satz einerseits zu Bestätigungen des Energieprinzips, so liefert er andererseits den Energieunterschied für Reaktionen, die sich nicht unmittelbar der Beobachtung unterwerfen lassen, insbesondere in vielen Fällen den Energieunterschied der Stoffe gegenüber ihren elementaren Bestandteilen, die sogenannten Bildungswärmen der Stoffe bei konstantem Volum. Da sich aus den Energieunterschieden der Verbindungen gegenüber ihren Elementen durch Subtraktion die Energieunterschiede der Verbindungen selbst finden lassen, so erreicht die Thermochemie hinsichtlich der eigentlich chemischen Reaktionen ihren formellen Abschluss durch Feststellung der Bildungswärmen.

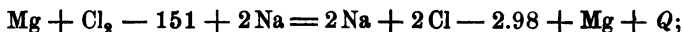
So folgen z. B. aus den Bildungswärmen und Lösungswärmen des Magnesiumchlorids und des Chlornatriums



die Reaktionswärmen Q und Q' der zwischen Chlormagnesium und Natrium verlaufenden chemischen Prozesse. Setzt man nämlich in die Gleichung



die Werte ein, die sich für $Mg Cl_2$ und $Na Cl$ aus der ersten und dritten obiger Gleichungen ergeben, so gelangt man zu



daher ist

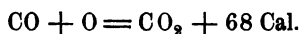
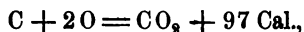
$$Q = 45 \text{ Cal.}$$

In gleicher Weise ergibt sich für den Fall, dass die Reaktion in wässriger Lösung erfolgt

$$Q' = 7 \text{ Cal.}$$

¹⁾ Planck, Grundriss der allg. Thermochemie aus Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie. 1893.

Aus den thermochemischen Beobachtungsergebnissen



folgt durch Subtraktion die Bildungswärme des Kohlenoxyds

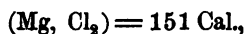


Dabei ist unter C amorpher Kohlenstoff verstanden. Stellt man die Gleichungen für eine andere Modifikation des Kohlenstoffs auf, so ändern sich die Energiewerte, denn das Bezugsniveau derselben, die Eigenenergien der elementaren Bestandteile, ändert sich damit. So liefert je ein Mol von amorpher Kohle, von Graphit und von Diamant beim Verbrennen beziehungsweise

$$97\,650, 94\,810, 94\,310 \text{ cal.},$$

wonach also die Eigenenergien der Modifikationen des Kohlenstoffs bis rund 3000 cal. Unterschied zeigen.

J. Thomsen bezeichnet die Bildungswärme durch ein Symbol, so dass z. B. der Inhalt obiger Gleichung für die Bildungswärme des Chlormagnesiums ausgedrückt wird durch



wo die Klammer bezeichnen soll, dass die durch Komma getrennten chemischen Elemente zur Verbindung zusammentreten. Das Thomsensche Symbol bezeichnet also, wenn es für konstantes Volum verwendet wird, den Energieüberschuss der Elemente über die Verbindung.

Berücksichtigung der Temperatur- und Aggregatsänderungen.

Die Energie eines Stoffes ändert sich bei jeder Änderung, die mit ihm vorgeht, sei chemischer oder physikalischer Natur. Daher muss in den thermochemischen Gleichungen streng genommen nicht nur der chemische, sondern auch der besondere physikalische Zustand angegeben werden, unter dem sich jeder der in die Reaktion eingehenden Stoffe befindet, es muss also Druck und Temperatur, Aggregats- und allotropischer Zustand jedes der in Betracht kommenden Körper bekannt sein. Als selbstverständlich wird angesehen, dass — wenn nicht ausdrücklich anderes bestimmt ist — sich alle in der thermochemischen Gleichung auftretenden Stoffe im Normalzustande befinden, bei 0° Temperatur und 1 Atmosphäre Druck, auch andere Intensitätsunterschiede, z. B. elektrische, zwischen ihnen nicht bestehen. Die Aggregatzustände eines Körpers unterscheidet man zweckmässigerweise durch geeignete Zeichen, etwa durch verschiedene Lettern (Ostwald) oder durch Klammern, so dass H₂O Wasserdampf, (H₂O) flüssiges

Wasser, $[H_2O]$ Eis bezeichnet. Die bei Berücksichtigung einer Temperaturänderung nötigen spezifischen Wärmen werden, ebenso wie die für Aggregatsänderungen in Betracht kommenden Aggregatswärmen oder latenten Wärmen, gewöhnlich in der Physik auf die allgemeine Masseneinheit, das Gramm, bezogen; die Thermochemie muss sie auf die als Atom- bez. Molekulargewicht bezeichneten spezifischen Masseneinheiten umrechnen. Ist c die spezifische Wärme eines Stoffes, m sein Molekulargewicht, so heisst cm Molekularwärme, ebenso wie ca Atomwärme genannt wird, wenn a das Atomgewicht bezeichnet.

Diese allgemeinen Festsetzungen dürften durch die folgenden Beispiele genügend erläutert werden.

Aus Julius Thomsens Beobachtungen folgt, dass für $H = 1$, $O = 16$, also $H_2O = 18$ die Gleichung gültig ist (vergl. S. 18):

$$2H + O = (H_2O) + 67\,484 \text{ cal.; } 18^\circ \text{ C., } 1 \text{ Atmosph.}$$

Wie lautet die Gleichung, wenn sie statt für die Beobachtungstemperatur von 18° für eine beliebige andere Temperatur ϑ° unter Festhaltung des Volums von 18° gelten soll? Die spezifischen Wärmen¹⁾ des Wasserstoffs, Sauerstoffs und flüssigen Wassers liefern für konstantes Volum die Gleichungen

$$H_2 = H_2 + 4,82 (\vartheta - 18)$$

$$O = O + 2,48 (\vartheta - 18)$$

$$(H_2O) = (H_2O) + 18 (\vartheta - 18).$$

Daraus folgt

$$H_2 + \underbrace{O}_{\vartheta^\circ} - (H_2O) = H_2 + \underbrace{O}_{18^\circ} - (H_2O) - 10,7 (\vartheta - 18)$$

$$= 67484 - 10,7 (\vartheta - 18) H_2 + O$$

$$= (H_2O) + 67\,677 - 10,7 \vartheta;$$

$$\vartheta^\circ, \text{ Volum von } 18^\circ.$$

Wie gross ist der Energieunterschied zwischen H_2O als trocken gesättigter Dampf von ϑ° und den erzeugenden Gasen H_2 und O bei 0° ? Wir gehen aus von den spezifischen Wärmen bei konstantem Volum und dem von Zeuner als innere latente Wärme des Wasserdampfs bezeichneten Energieunterschied zwischen flüssigem Wasser von ϑ° und Dampf von derselben Temperatur. Unsre Ausgangsdaten sind also

¹⁾ Diese und die folgenden entsprechenden Daten sind thunlichst den Regnaultschen Beobachtungen nach den Zusammenstellungen in Zeuners Technischer Thermodynamik entnommen.

$$H_2 = H_{2_{18^0}} - 4,82. 18$$

$$O = O_{18^0} - 2,48. 18$$

$$(H_2O) = (H_{2_{18^0}}O) + 18 (\vartheta - 18)$$

$$H_2O = (H_{2_{\vartheta^0}}O) + 18 (575,40 - 0,791 \vartheta).$$

Durch Subtraktion der beiden letzten Gleichungen von der Summe der beiden ersten folgt, nachdem sich die Energie (H_2O) gehoben,

$$\begin{aligned} \underbrace{H_2 + O}_{0^0} - H_{2_{\vartheta^0}}O &= H_2 + \underbrace{O - (H_2O)}_{18^0} - 18 (564,7 + 0,209 \vartheta) \\ &= 67484 - 18. 564,7 - 18. 0,209 \vartheta \\ \underbrace{H_2 + O}_{0^0} &= H_{2_{\vartheta^0}}O + 57319 - 3,76 \vartheta. \end{aligned}$$

Durch diese Gleichung hat die oben aufgeworfene Frage ihre Beantwortung gefunden, freilich nur unter der Voraussetzung, dass die spezifische Wärme unabhängig ist von der Temperatur.

Es lässt sich noch allgemein zeigen, dass die Verbindungswärme eine Funktion der Verbindungstemperatur ist (Kirchhoff). Besitzen nämlich bei der Temperatur ϑ_0 die Masseneinheiten zweier Stoffe die Eigenenergien E_1 und E_2 , vereinigen sich die Mengen M_1 und M_2 dieser Stoffe bei der Temperatur ϑ unter Entwicklung der Wärmemenge Q , und enthält schliesslich nach Wiederherstellung der Temperatur ϑ_0 jede Masseneinheit der Verbindung die Eigenenergie E , so ist nach dem Energieprinzip

$$\begin{aligned} &(M_1 + M_2) E \\ &= M_1 E_1 + M_2 E_2 - Q + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} (M_1 c_1 + M_2 c_2) d\vartheta + \int_{\vartheta}^{\vartheta_0} (M_1 + M_2) c d\vartheta, \end{aligned}$$

wo c_1, c_2, c die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum für die in Verbindung getretenen Stoffe und für das Reaktionsprodukt darstellen. Lässt sich nun die Verbindungstemperatur ϑ ändern, so wird

$$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = M_1 c_1 + M_2 c_2 - (M_1 + M_2) c$$

sein müssen, also im allgemeinen nicht Null, d. h. Q wird sich im allgemeinen auch ändern. Für die Verbrennung des Wasserstoffs findet sich, wenn Q auf ein Mol bezogen wird, wieder wie oben

$$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = -10,7.$$

Die mechanischen Energieformen.

Wenn auch die Wärme diejenige Form der Energie ist, in der die chemischen Energieunterschiede vorwiegend gemessen werden, so ist es doch in wichtigen Fällen unmöglich, andere Energieformen völlig auszuschliessen. Vor allem ist es nötig, die bei chemischen Prozessen auftretenden Volumänderungen daraufhin zu untersuchen, welche Energiebeträge sie darstellen, und zu diesem Zwecke die bei Bewegungsvorgängen überhaupt auftretenden Energieformen in Betracht zu ziehen.

Was zunächst die Bewegung starrer Körper betrifft, so kommen für sie zwei Energieformen in Betracht. Die kinetische oder Bewegungsenergie eines materiellen Punktes, dessen Masse m g und dessen Geschwindigkeit $c \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ist, beträgt

$$\frac{1}{2} m \cdot c^2 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{sec}^2}.$$

Ihre Einheit $1 \text{ g cm}^2 \text{ sec}^{-2}$ wird als 1 Erg bezeichnet. Bezieht man die Lage des Punktes auf ein absolut festes rechtwinkliges Koordinatensystem, in dem er seine Koordinaten während der Zeit dt um dx , dy , dz ändert, so lässt sich die kinetische Energie auch darstellen als

$$\frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right].$$

Jede Änderung der kinetischen Energie wird mechanische Arbeit genannt, z. B. beträgt die mechanische Arbeit längs der x -Komponente im Zeitpunkt dt

$$m \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} dt = m \frac{d^2x}{dt^2} dx.$$

Nach dem Energieprinzip ist jede solche Änderung Folge eines Energieaustausches, und es hat sich die Auffassung am weittragendsten erwiesen, welche eine zweite Energieform als Quelle und Abfluss aller kinetischen Energie einführt, die potentielle Energie.

Die charakteristische Eigenschaft jeder potentiellen Energie ist die, dass deren Betrag von der Lage der beweglichen Massen abhängt. Deshalb wird die potentielle Energie zweckmässig als Lagenenergie bezeichnet. Ändert sich die Lage einer Masse in Bezug auf ein absolut festes rechtwinkliges Koordinatensystem um dx , dy , dz , so setzt sich die gesamte Änderung ihrer kinetischen Energie aus drei Teilen zusammen Xdx , Ydy und Zdz , und die hier auftretenden Faktoren XYZ sind Komponenten eines Vektors, der die auf die bewegte Masse ausgeübte Kraft heisst. Als Mass für die Kraft ist 1 g cm sec^{-2} , die sogenannte Dyne, zu wählen, weil die Multiplikation mit einer Länge eine mechanische Arbeit, also einen Energiebetrag ergeben muss.

Die Vergleichung der für die Komponenten der mechanischen Arbeit gefundenen Ausdrücke ergibt

$$X = m \frac{dx^2}{dt^2}, \quad Y = m \frac{dy^2}{dt^2}, \quad Z = m \frac{dz^2}{dt^2}$$

oder

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung.}$$

Von den beiden Faktoren, die neben Raum- und Zeitgrösse zur Bemessung der kinetischen und der potentiellen Energie oder auch zur Bemessung der kinetischen Energie und ihrer Änderungen nötig sind, ist also der eine durch den andern bestimmt, wenn die Beschleunigung bekannt ist. Insbesondere ist das Mass der Kraft wie oben durch das Mass der Masse und der Beschleunigung festgelegt. Ebenso wäre aber auch das Mass der Masse durch die Wahl eines Masses für die Kraft gegeben. In der Technik wird noch immer diese letztere Wahl der mechanischen Grundeinheiten bevorzugt. Man wählt in der Technik im Hinblick auf die Bedeutung der Schwere für irdische Zwecke nicht die Masse des Kubikcentimeters Wasser bez. des ihm nahekommenden Urgewichts als Masseneinheit, sondern die Schwere dieses Körpers als Krafteinheit und zwar die Schwere, die er an einer bestimmten Stelle der Erde, der Normalstelle, zeigt. Die auf Schweremass bezogenen Einheiten sollen — einem neueren Vorschlage gemäss — durch Bestimmung von den entsprechenden Masseneinheiten unterschieden werden. Dann ist

$$\text{Krafteinheit} = \text{Masseneinheit} \times \text{Beschleunigung der Schwere an der Normalstelle}$$

$$\text{Grammschwere} = \text{Grammasse} \times 981 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$$

$$g^* = 981 \text{ g cm sec}^{-2} \\ = 981 \text{ Dynen.}$$

Das hieraus sich ergebende Energiemass

$$\text{Grammschwere} \times \text{cm} = g^* \cdot \text{cm} = 981 \text{ Erg}$$

ist der 100 000. Teil des in der Technik üblichen Kilogramm-Meter (streng gesprochen Kilogrammschwere \times Meter) $\text{kg}^* \cdot \text{m}$, welches die Energie darstellt, die einem Kilogramm zugeführt wird, wenn man es an der Normalstelle 1 Meter hebt.

Die in der Natur vorkommenden Lagenenergien zerfallen (Ostwald) in Abstands-, Oberflächen- und Volumenergien. Im ersten Falle sind die Änderungen der Energie nämlich proportional der Abstandsänderung je eines Paares von Punkten, von denen man dann sagt, dass sie aufeinander mit einer anziehenden oder abstossenden Kraft wirken. Die allgemeine Gravitation und mehrere elektrische und magnetische Energiearten gehören hierher. Noch weniger als diese Abstandsenergie soll

uns in unserem Gedanken|gange die Oberflächenenergie beschäftigen, deren Änderungen denen einer Oberfläche proportional sind, von der man sagt, dass sie sich im Spannungszustand befinde.

Dagegen ist für die Thermochemie die Volumenergie von hervorragender Bedeutung, weil sie sich nicht nur unmittelbar in kinetische Energie, sondern auch in Wärme umzusetzen vermag. Flüssige und luftförmige Körper, auf die der Einfachheit wegen hier allein Bezug genommen werden soll, zeigen die Eigenschaft, dass, wenn keine andere Veränderung mit ihnen vorgenommen wird, als Volumvergrößerung, sich ihre Eigenenergie vermindert, und zwar wird das Verhältnis der Energieabnahme $-dE_v$ zur Volumzunahme, das bei ausschliesslicher Volumzunahme dV stattfindet, als Druck p bezeichnet, so dass

$$-\frac{dE_v}{dV} = p, \quad dE_v = -p \cdot dV$$

gesetzt wird. Hiernach ist die

$$\text{Druckeinheit} = \frac{\text{Energieeinheit}}{\text{Volumeinheit}} = \frac{g}{\text{cmsec}^2} \text{ bez. } \frac{g^*}{\text{cm}^2}.$$

Den so definierten Druck kann man sich aber auch — und das ist die übliche Anschauungsweise — als eine zu Arbeitsleistungen befähigte Kraft denken. Wir stellen uns die Oberfläche des betrachteten flüssigen oder luftförmigen Körpers unbeweglich vor bis auf ein kleines Flächenstück von q qcm Grösse. Eine kleine Volumzunahme dV ist nun nur dadurch möglich, dass sich dieses Flächenstück in der Richtung seiner Normale nach aussen um eine Strecke dn verschiebt, die so zu bemessen ist, dass $dV = q \cdot dn$. Wirkt dann auf das Flächenstück normal nach innen gerichtet die Kraft P , so wird während der Ausdehnung um dV von dem sich ausdehnenden an den die Kraft P ausübenden Körper die mechanische Arbeit Pdn abgegeben. Nach dem Energieprinzip ist also



Fig. 1.

$$dE_v = -p dV = -P dn,$$

und mit Rücksicht auf die Beziehung $dV = q dn$ folgt

$$p = \frac{P}{q}$$

d. h. der Druck p kann als die auf die Flächeneinheit entfallende Kraft angesehen werden, die nötig ist, um die Volumvermehrung zu verhindern.

Es bleibt noch übrig, die Beziehung anzugeben, welche zwischen dem in den früheren Abschnitten benutzten Energiemasse, der Kalorie, und dem hier eingeführten Erg bez. dem technischen Kilogrammter besteht. Nach Joules sorgfältigsten Versuchen ist

$$1 \text{ Cal.} = 423,55 \text{ techn. Kilogrammeter,}$$

$$1 \text{ cal.} = 42355.981 \text{ Erg} = 415,5 \cdot 10^5 \text{ Erg.}$$

Die neuesten, von Dieterici ausgeführten Versuche, bei denen das mechanische Wärmeäquivalent aus der durch den elektrischen Strom entwickelten Wärme ermittelt worden ist, ergeben jedoch für mittlere geogr. Breiten den Wert der praktischen mittleren Kalorie (S. 3)

$$1 \text{ cal.} = 424,36 \cdot 10^5 \text{ Erg}$$

$$1 \text{ Cal.} = 432,5 \text{ techn. Kilogrammeter,}$$

wobei die Zahl 424,36 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,17 behaftet ist. Eine genaue Umrechnung der älteren Jouleschen Angaben auf die den Rechnungen von Dieterici zu Grunde liegenden Daten scheitert besonders an dem Umstande, dass der Begriff von 1° C. unsicher ist, nämlich die Reduktion der Ablesungen vom Quecksilber- auf das Luftthermometer.

Berücksichtigung der Volumenergie der Gase.

Die Thermochemie benötigt der vorangeschickten mechanischen Betrachtungen nur, um die Volumenergie in Rechnung bringen zu können, die den in Reaktion tretenden gasförmigen Körpern innewohnt. Denn so lange ein Stoff flüssig oder fest bleibt, erleidet er so geringe Volumänderungen, dass die dadurch herbeigeführten Energieänderungen als unbedeutend gelten dürfen, wenn, wie gewöhnlich, die Reaktion bei mäßigem Drucke stattfindet; wird sich doch zeigen, dass sogar die weit erheblicheren Volumänderungen gasförmiger Körper bei dem jetzigen Stande der Genauigkeit thermochemischer Angaben nur als Verbesserungen der letzten gesicherten Stellen auftreten.

Gasförmige Körper folgen, wenn sie hinreichend weit über ihren kritischen Zustand gebracht worden sind, der Zustandsgleichung

$$1) \quad pv = R \cdot \theta,$$

in der p den Druck, v das spezifische Volum, d. h. das Volum eines Grammes Gas, θ die absolute Temperatur, die um 273° C. höher ist als die Celsiustemperatur ϑ , R aber eine dem betreffenden Gase eigentümliche Konstante bezeichnen. Die absolute Temperatur

$$2) \quad \theta = 273 + \vartheta$$

ist eingeführt worden, um auf die bequemste Weise dem Umstande Rechnung zu tragen, dass sich, wenn der Druck unverändert erhalten wird, alle Gase bei Erwärmung um 1° C. um $\frac{1}{273}$ des Volums ausdehnen, das sie bei 0° C. einnehmen.

Nimmt ein Gas, dessen Masse M ist, das Volum V ein, so ist sein spezifisches Volum

$$3) \quad v = \frac{V}{M} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

und sein spezifisches Gewicht der reciproke Wert

$$3b) \quad s = \frac{1}{v} = \frac{M}{V} \frac{\text{g}}{\text{ccm}}.$$

Daher besteht auch die Gleichung

$$4) \quad p V = R \cdot M \cdot \theta$$

also insbesondere für ein Mol des Gases, wenn m dessen Molekulargewicht ist

$$p \cdot v m = R m \cdot \theta$$

oder

$$5) \quad p \cdot V_0 = R_0 \cdot \theta.$$

Hier bedeutet $V_0 = v m$ das Volum eines Mols Gas, das Molekularvolum in Kubikcentimetern, und da dieses nach dem Gay-Lussac-Avogadroschen Gesetze bei allen Gasen unter gleichem Druck und gleicher Temperatur dasselbe ist, so folgt, dass die Konstante

$$6) \quad R_0 = R \cdot m$$

bei allen Gasen ein und denselben Wert besitzt. R möge die spezifische Gaskonstante des betreffenden Gases, R_0 die allgemeine Gaskonstante heissen.

Diese wichtige Konstante muss sich also bestimmen lassen aus den Werten, die Druck, Volum und Temperatur irgend einer Gasmasse von bekanntem Molekulargewicht in irgend einem Zustande zeigen. Wir wählen 32 Gramm Sauerstoff im Normalzustande und setzen das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16. Da das spezifische Gewicht des Sauerstoffs $0,00143 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist, so ist sein Molekularvolum

$$32 : 0,00143 = 22\,400 \text{ ccm},$$

und dies ist das Volum eines Mols für irgend ein vollkommenes Gas. Mit $p = 1 \text{ Atmosphäre} = 76 \cdot 13,596 = 1033,3 \text{ g}^* : \text{qcm}$, sowie $\theta = 0^\circ \text{ C.}$, $\theta = 273^\circ \text{ C.}$, folgt

$$\begin{aligned} R_0 &= \frac{1033,3 \cdot 22400}{273} = 84800 \frac{\text{g}^* \cdot \text{cm}}{1^\circ \text{C.}} = 0,848 \frac{\text{kg}^* \cdot \text{m}}{^\circ \text{C.}} \\ &= 832 \cdot 10^5 \frac{\text{Erg}}{^\circ \text{C.}} \\ &= \frac{848}{432,5} \frac{\text{cal.}}{^\circ \text{C.}} = 1,96 \frac{\text{cal.}}{^\circ \text{C.}} = 1,987 \text{ now} \end{aligned}$$

oder nahe $R_0 = 2 \text{ cal.} : ^\circ \text{C.}$

Zur Prüfung der Behauptung, dass R_0 für alle Gase und alle Zustände denselben Wert besitzt, möge es noch für gesättigten Wasserdampf von 0° berechnet werden, für welchen nach Dieterici¹⁾

$$p = 4,619 \text{ mm Quecksilberdruck}$$

$$v = 204,680 \text{ cdm : g, } s = 4,8856 \text{ mg : dm}^3.$$

Es folgt unter Berücksichtigung des Molekulargewichts 18, dass

$$R_0 = \frac{0,4619 \cdot 13,596 \cdot 204680 \cdot 18}{273} = 84750 \frac{\text{g}^* \cdot \text{cm}}{^\circ \text{C.}}$$

ist, in guter Übereinstimmung mit obiger Angabe.

Nach diesen vorbereitenden Angaben können wir an die Berechnung der bei chemischen Reaktionen stattfindenden Veränderungen der Volumenergie herantreten. Entwickelt eine Substanz die kleine Gasmenge dV ccm, während der auf ihr lastende Druck, z. B. der Luftdruck, p Dynen : qcm beträgt, so vermindert sich ihre Eigenenergie um den zur Überwindung dieses Druckes nötigen Energiewert, d. h. sie vermehrt sich um $-p dV$ Erg. Die mechanische Arbeit, die bei einer chemischen Reaktion geleistet werden muss, bei welcher unter unverändertem Druck, z. B. unter Luftdruck, sich M Gramm Gas bilden, ist demzufolge und unter Berücksichtigung der Zustandsgleichung der Gase

$$\int p dV = p \int dV = pV = RM\theta,$$

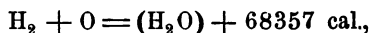
also bei Bildung eines Mols oder m Gramm Gas: $R_0\theta$.

So oft bei der absoluten Temperatur θ ein Mol Gas unter beliebigem, aber unveränderlichem Drucke entsteht oder verschwindet, so oft vermindert oder vermehrt sich die Eigenenergie der Substanz um $R_0\theta$, d. i. nahezu um 2θ cal.

Dieser Satz ermöglicht es, die Energieunterschiede auch ohne Konstanthaltung des Volums dadurch zu bestimmen, dass man die Reaktionen unter Luftdruck vor sich gehen lässt. Findet eine Reaktion, z. B. eine Verbrennung, unter Luftdruck statt und ist der Verbrennungsraum so vom Kalorimeter umgeben, dass die Abgase keine andere Wärme mit fortnehmen, als die bei der Austrittstemperatur ihnen zukommende, so wird zwar vom Luftdruck Arbeit geleistet oder verbraucht, der Unterschied der Eigenenergie also nicht rein als Wärme zur Beobachtung gebracht, aber der Energieunterschied lässt sich aus der beobachteten Wärme leicht herleiten. Ja die so beobachtete Reaktionswärme bei konstantem Druck ist weit öfter beobachtet worden und für die meisten praktischen Anwendungen der Theorie von weit grösserer Wichtigkeit als die bei konstantem Volum, so dass sich der Gebrauch

¹⁾ Wied. Ann. 38; 1889.

eingeschlichen hat, auch sie ohne weiteres in die thermochemischen Gleichungen einzustellen. Man findet z. B. allgemein Angaben, wie diese:



bei 18° C., 1 Atmosphäre, und bei konstantem Druck.

Wer an diesem Gebrauche festhält, verwendet die chemischen Zeichen der Elemente noch in einer dritten Bedeutung, ausser den beiden auf S. 4 angegebenen. Auf S. 4 ist nämlich eingeführt worden, dass die chemischen Zeichen Molekular- bez. Atomgewichte bedeuten, wenn die Gleichungen, in denen sie auftreten, keinen Energiewert enthalten, dagegen, wenn ein solcher auftritt, durch dieselben chemischen Zeichen die im Gramm-Molekular- bez. -Atomgewicht enthaltene Eigenenergie ausgedrückt werden soll. Dass in obiger Gleichung den chemischen Zeichen eine dritte Bedeutung beigelegt wird, ist klar: die Gleichung stände ja sonst im Widerspruch mit der auf S. 9. Welches diese dritte Bedeutung ist, ergibt sich folgendermassen.

Ist E die gesamte Eigenenergie der reagierenden Stoffe in einem beliebigen Augenblicke des chemischen Vorgangs, p der dabei herrschende Druck, und wächst im Zeitelement die Energie um dE , das Gesamtvolum um dV , während die Wärme dQ aufgenommen wird, so ist nach dem Energieprinzip

$$dE = dQ - p dV.$$

Wenn sich nun das Volum nicht verändert, so ist die hierbei aufgenommene Wärme, das Differential der Reaktionswärme Q_r , bei konstantem Volum, gegeben durch

$$dE = dQ_r,$$

d. h. der Unterschied der Eigenenergien wird durch die Wärmeentwicklung bei konstantem Volum gemessen. Ändert sich dagegen der Druck p nicht, so ist $p dV = d(pV)$, also genügt das Differential der Reaktionswärme Q_p bei konstantem Druck der Gleichung

$$d(E + pV) = dQ_p,$$

d. h. die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck misst die Abnahme, die während der Reaktion eine Grösse $E + pV$ erleidet, die wir freie Energie bei konstantem Druck nennen wollen. Es ist die um das Produkt aus Druck und Volum vermehrte Eigenenergie. Der Zusatz obiger thermochemischer Gleichung „bei konstantem Druck“ besagt also, dass unter den chemischen Zeichen die freien Energien bei konstantem Druck zu verstehen sind, die dem Gramm-Molekulargewicht bez. -Atomgewicht zukommen. Da für ein Mol das Produkt $pV = pvm = R\theta m = R_0\theta$ oder nahe 2θ ist, so geht obige Gleichung, wenn man, wie es nach S. 4 geschehen soll, die chemischen Zeichen als Zeichen für Eigenenergien festhält, in folgende Gestalt über

$$H_2 + 1 \cdot R_0 \theta + 0 + \frac{1}{2} \cdot R_0 \theta = (H_2 O) + 68357 \text{ cal.}$$

$$H_2 + 0 = (H_2 O) + 68357 - 1\frac{1}{2} \cdot R_0 \cdot \theta \text{ cal.}$$

$$H_2 + 0 = (H_2 O) + 68357 - 1\frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \theta$$

$$= (H_2 O) + 67484 \text{ cal. bei } 18^\circ \text{C.}$$

übereinstimmend mit S. 9. Man führt also Angaben „bei konstantem Druck“ in Angaben über Eigenenergien über, indem man zur Reaktionswärme (rechts) hinzufügt das 2 θ -fache der bei der Reaktion eingetretenen Zunahme an gasförmigen Molen.

Auf Grund der vorangehenden Darlegungen sollen im folgenden einige der früher für konstantes Volum behandelten Aufgaben für den Fall konstanten Druckes gelöst werden.

Entsprechend der auf S. 9 behandelten Frage möge zunächst die Wärme berechnet werden, die sich entwickelt, wenn Knallgas bei ϑ° in flüssiges Wasser von gleicher Temperatur unter dem Drucke einer Atmosphäre übergeht. Wir gehen wie a. a. O. aus von der Thomsenschen Beobachtung

$$H_2 + 0 = (H_2 O) + 68357 \text{ cal., } 18^\circ \text{ C., 1 Atmosph.}$$

und benutzen jetzt die Regnaultschen Beobachtungen für konstanten Druck

$$H_2 = H_2 + 6,82 (\vartheta - 18) \text{ bei konst. Druck.}$$

$$0 = 0 + 3,48 (\vartheta - 18) \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

Es folgt, wenn in gleicher Weise wie dort gerechnet wird,

$$H_2 + 0 = (H_2 O) + 68496 - 7,7 \vartheta, \vartheta^\circ \text{ C., 1 Atmosph.}$$

Ferner berechnen wir, entsprechend der auf S. 9 behandelten Frage, die Wärme, die sich entwickelt, wenn sich überhitzter Wasserdampf von ϑ° aus Knallgas von 0° unter 1 Atmosphäre Druck bildet. Wir brauchen dazu die sogenannte Gesamtwärme λ des Dampfes, d. h. die Wärme, die erforderlich ist, um aus Wasser von 0° bei konstantem Druck überhitzten Dampf von ϑ° zu bilden. Nach Zeuner (a. a. O.) ergeben die Regnaultschen Beobachtungen¹⁾

$$H_2 O = (H_2 O) + 18 \cdot \{606,5 + 0,305 \vartheta' + 0,4805 (\vartheta - \vartheta')\}$$

überh. ϑ°

0°

bei konst. Druck,

wobei ϑ' die Temperatur des trocken gesättigten Dampfes von gleichem Drucke ist, hier also $100^\circ = \vartheta'$. Man erhält

$$H_2 O = (H_2 O) + 10602 + 8,649 \vartheta \text{ bei konst. Druck.}$$

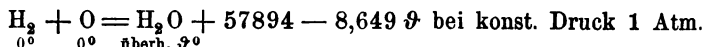
überh. ϑ°

0°

¹⁾ die freilich nach Dietericis Messungen einiger Abänderungen bedürftig sind. An Stelle von 606,5 tritt nach Dieterici 596,86.

Subtrahiert man diese Gleichung von

$H_2 + O = (H_2O) + 68496, \quad 0^\circ \text{ C., 1 Atm. konst. Druck,}$
so folgt



Hieran schliesst sich die Beantwortung der Frage: Auf welche Temperatur würde sich das unter Luftdruck brennende Knallgasgebläse erhitzen, wenn sich bei der Verbrennung nur überhitzter, nicht wieder dissociierender Wasserdampf bildete und bis zu sehr hohen Temperaturen die Regnaultschen Konstanten angewendet werden dürften? Die Antwort lautet

$$\vartheta = \frac{57894}{8,694} = 6700^\circ \text{ C.}$$

Da 100 g atmosphärische Luft 23 g Sauerstoff und 77 g Stickstoff enthalten oder auf 16 g O in der Luft 53,6 g N kommen, so wird beim Verbrennen des Wasserstoffs in der Luft die Reaktionswärme von 57894 cal. noch zur Erwärmung dieser Stickstoffmenge gebraucht. Die spezifische Wärme des Stickstoffs ist 0,2438, so dass unter den hervorgehobenen Voraussetzungen die Verbrennungstemperatur ϑ_1 des Wasserstoffs in Luft aus der Formel folgt

$$57894 = 8,649 \vartheta_1 + 0,2438 \cdot 53,6 \cdot \vartheta_1.$$

Es ergibt sich $\vartheta_1 = 2700^\circ \text{ C.}^1$.

Wie der Unterschied zwischen den Reaktionswärmen bei konstantem Druck und denen bei konstantem Volum im gegebenen Falle zu berücksichtigen ist, zeigen die folgenden Beispiele.

Eine Verbindung von C, H und O, etwa irgend eine organische Verbindung, wird unter Luftdruck bei konstantem Drucke vollständig verbrannt. Wie findet man aus der beobachteten Verbrennungswärme V_p den Unterschied der Eigenenergien der Verbindung und ihrer Verbrennungsprodukte, oder, mit andern Worten, wie findet man die Verbrennungswärme V_v bei konstantem Volum, die man unmittelbar durch Verbrennen der Verbindung nebst der etwa zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge in einer kalorimetrischen Bombe beobachten würde? Besteht die Verbindung aus

c Atomen C, h Atomen H, o Atomen O,

¹⁾ Verwickeltere Aufgaben dieser Art, besonders solche von technischer Bedeutung, enthält Naumann, Technisch-thermochemische Berechnungen zur Heizung. 1893.

so entstehen bei ihrer vollständigen Verbrennung

$$c \text{ Molekeln } \text{CO}_2 \text{ und } \frac{h}{2} \text{ Molekeln } \text{H}_2\text{O},$$

und dabei sind zur Verbindung getreten

$$2c + \frac{h}{2} - o \text{ Atome} = c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} \text{ Molekeln Sauerstoff.}$$

Die Verbrennungsprodukte mögen bis auf die Temperatur der Umgebung, 17° , abgekühlt sein, bevor sie das Kalorimeter verlassen, also bis auf die Temperatur, die ursprünglich die organische Substanz, sowie der zugeleitete Sauerstoff besaßen. Dann treten bei der Verbrennung von je 1 Molekel der Verbindung aus dem Kalorimeter c Molekeln als Gas, während $\left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)$ Molekeln Gas eintreten. Ist also die verbrannte Substanz selbst fest oder flüssig, so tritt bei Verbrennung einer Molekel eine Volumzunahme von

$$c - \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right) = \frac{o}{2} - \frac{h}{4} \text{ Molekularvolum}$$

ein, ist sie aber schon selbst gasförmig, so beträgt die Zunahme

$$\frac{o}{2} - \frac{h}{4} - 1 \text{ Molekularvolum.}$$

Nach dem auf S. 16 ausgesprochenen Satze ist im ersten Falle, der allein weiter verfolgt werden soll,

$$V_v = V_p + \left(\frac{o}{2} - \frac{h}{4}\right) \cdot 2\theta \text{ cal.}$$

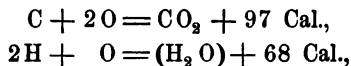
oder, wenn die Temperatur 17° C. , also $\theta = 290$ vor wie nach der Reaktion ist,

$$V_v = V_p + \left(\frac{o}{2} - \frac{h}{4}\right) \cdot 580 \text{ cal.}$$

Die Energiegleichung der in Rede stehenden Reaktion lautet:

$$(\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o) + \left[2c + \frac{h}{4} - o\right] \cdot \text{O} = c \cdot \text{CO}_2 + \frac{h}{2} (\text{H}_2\text{O}) + V_v$$

Aus der Verbrennungswärme einer Substanz folgt ihre Bildungswärme durch die Erwägung, dass, eine Verbindung erst aus den Elementen bilden und dann verbrennen, auf nichts anderes hinausläuft, als ihre Elemente zu verbrennen. Geht man von den Gleichungen aus



setzt also die Bildungswärme des Wassers etwas grösser, als Thomsen sie fand (vergl. S. 22), so gilt für die Bildungswärme B_v obiger organischen Substanz bei konstantem Volum, also für ihre Bildungswärme schlechthin, die Gleichung

$$B_v + V_v = 97c + 68 \cdot \frac{h}{2} \text{ Cal.},$$

und für die Bildungswärme B_p bei konstantem Druck findet man s. S. 18 oben

$$B_p + V_p = 97c + 68 \frac{h}{2} + \frac{3h}{4} \cdot \frac{20}{1000} \text{ Cal.}$$

oder

$$B_p + V_p = 97c + 69 \frac{h}{2} \text{ Cal.}$$

So folgt aus der bei konstantem Druck beobachteten Verbrennungswärme des Rohrzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$, nämlich $V_p = 1355$ Cal., die Verbrennungswärme bei konstantem Volum

$$V_v = 1355 + \left(\frac{11}{2} - \frac{22}{4} \right) \cdot \frac{580}{1000} \text{ Cal.} = 1355 \text{ Cal.}$$

und die Bildungswärme

$$B_v = 97 \cdot 12 + 68 \cdot 11 - 1355 = 557 \text{ Cal.}$$

Julius Thomsen beobachtete, dass Essigsäuredampf $C_2H_4O_2$, wenn er bei einer Temperatur, die 7° unter seinem Siedepunkt 118° lag, vollständig unter Luftdruck verbrannt wurde, eine Wärmeentwicklung von 227 490 cal. pro Mol lieferte. Indem er die Molekularwärme des Dampfes zu 23 cal. rechnet, findet er die Verbrennungswärme beim Siedepunkt 227 650 und bei 18° gleich 225 350 cal. Daraus folgt für 18° die Bildungswärme bei konstantem Druck

$$B_p = 97 \cdot 2 + 69 \cdot 2 - 225 = 107 \text{ Cal.},$$

und bei konstantem Volum ist die Bildungswärme um $\frac{4+2}{2} \cdot 20 = 3.582$ cal. geringer, also 105 Cal., wenn die Essigsäure als Flüssigkeit, dagegen nur um $\left(\frac{4+2}{2} - 1 \right) 582 = 2.582$ geringer, also 106 Cal., wenn sie als Dampf aus den Elementen gebildet wird.

Für Äthylalkohol C_2H_6O beobachtete Julius Thomsen die Verbrennungswärme bei konstantem Druck 341 790 cal. beim Siedepunkt $78^\circ,5$. Die Molekularwärme ist nach Regnault 20,8, daher wäre bei 18° die Verbrennungswärme $V_p = 340 530$ cal. In der kalorimetrischen Bombe müssten sich bei 18° entwickeln $V_v = 340 530 + \left(\frac{1}{2} - \frac{6}{4} \right) 582 \text{ cal.} = 340 \text{ Cal.}$ Weiter ist $B_p = 60$, $B_v = 58$ Cal.

Aus der von Stohmann beobachteten Verbrennungswärme der festen Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ bei konstantem Volum 2707,1 Cal. folgt die bei konstantem Druck 2711,8 Cal. bezogen auf $18^\circ C.$, und die Bildungswärme bei konstantem Volum wird 263 Cal., bei konstantem Druck 258 Cal., wenn man die auf S. 20 benutzten Daten zu Grunde legt. Da Stohmann ein anderes Bezugsniveau wählt, nämlich als Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die des Diamanten 94 Cal. benutzt, während er die Verbrennungswärme des Wasserstoffs auch 69 Cal. setzt, so findet er 222,2 für die Bildungswärme der festen Stearinsäure bei konstantem Druck.

Eine Kohlensorte enthält x Prozent Wasserstoff. Wie viel Wärme entsteht durch Kompression des zur vollständigen Verbrennung dieses Wasserstoffs nötigen Sauerstoffs, während 1 g Kohle verbrennt? Jedes Gramm Wasserstoff verbraucht $\frac{1}{4}$ Mol Sauerstoff und führt, wenn das Wasser bei $17^\circ C.$ flüssig abgeschieden wird, zur Kompression um $\frac{1}{4}$

Molekularvolum, also zur Bildung von $\frac{1}{4} \cdot 20 = \frac{1}{4} \cdot 580$ cal. Jedes

Gramm Kohle bedingt daher die Bildung von $\frac{x}{100} \cdot \frac{580}{4} = 1,45 x$ cal.,

ein Betrag, der gegenüber den bei der Verbrennung von 1 g Kohlenstoff entwickelten 8000 cal. unbedeutend bleibt. Daher können kalorimetrische Versuche über Kohlensorten statt unter konstantem Druck auch unter konstantem Volum vorgenommen werden, ohne dass eine merkliche Verbesserung anzubringen wäre.

Zum Schlusse vergleiche man, um ein Urteil über die bisher erreichte Genauigkeit der Beobachtungen zu gewinnen, einige gute Messungen der Reaktionswärme der Knallgasexplosion bei konstantem Druck, die wohl am häufigsten sorgfältigen Bestimmungen unterzogen worden ist. Julius Thomsen fand bei drei Versuchen, die nach gleicher Methode ausgeführt und verbessert wurden ($H_2O = 18$)

68 388, 68 467, 68 231 cal.

und folgert daraus den oben angewendeten Mittelwert 68357.

Andere gute Beobachter fanden

68 433, 68 924 cal.,

während die Verbrennungen bei konstantem Volum durch Umrechnung auf konstanten Druck zu noch grösseren Werten führen; z. B. fand Berthelot auf solchem Wege

69 200 cal.

Bei Vergleichen ist wohl zu beachten, welche Kalorie und welches Molekulargewicht den Angaben zu Grunde liegt. Für $H = 1,0025$, $O = 16$ wird z. B. Thomsens Mittelwert 68 376 cal. für $H = 1$, $O = 15,96$ aber 68205.

Es möge noch, um Vergleiche und Übungsrechnungen vornehmen

zu können, ein gedrängter Auszug aus den ausführlicheren Zusammenstellungen¹⁾ der bisher beobachteten Reaktionswärmen folgen.

Verbindung		Bildungswärme		Lösungs- wärme in Wasser	Verbren- nungswärme bei konst. Druck V_p
		B_p Eigenenergie der Elemente minus Eigenenergie der Verbindung			
Chlorwasserstoff	HCl	220		173	
Jodwasserstoff	HJ	— 60		192	
Wasser	H ₂ O	684			
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	(30)		46	1367
Ammoniak	H ₃ N	119		84	
Chlorammonium	H ₄ NCl	758	—	39	
Kohlendioxyd	CO ₂	970			
Schwefelsäure	SO ₃	1032		392	
"	H ₂ SO ₄	1929		179	
Chlorkalium	KCl	1056	—	44	
Chlornatrium	NaCl	977	—	12	
Natron	NaOH	1019		99	
"	Na ₂ O	1002		550	
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	3286		5	
"	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	3478	—	188	
Natriumkarbonat	Na ₂ CO ₃	2726		56	
Zinksulfat	ZnSO ₄ 7H ₂ O	2527	—	43	
Kupfersulfat	CuSO ₄	1826		158	
"	CuSO ₄ H ₂ O	1890		93	
"	CuSO ₄ 5H ₂ O	2011	—	27	
Methan	CH ₄	212			2119
Äthan	C ₂ H ₆	274			3704
Äthylen	C ₂ H ₄	— 33			3334
Benzol	C ₆ H ₆	— 137			7994
Methylalkohol	CH ₃ O	506			1822
Äthylalkohol	C ₂ H ₅ O	570			3405
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	1041			2254

Die Werte sind in Ostwaldschen Kalorien ausgedrückt und fast durchgehends den Beobachtungen und Rechnungen J. Thomsens entnommen. Sie beziehen sich auf die Temperatur von 18°C. und auf die Zustände der Körper, die bei dieser Temperatur und 1 Atmosphäre Druck stattfinden.

¹⁾ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Lpz. 1882 bis 1886.
Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Lpz. 1891, 1893.
Stohmann, Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.
Ztschr. f. phys. Chem. 6; 1890.

Zweiter Teil.

Die Entropie.

Die Energiefaktoren.

Im ersten Teile sind zwei Energieformen in näheren Betracht gezogen worden, die Wärme und die Volumenergie. Beide sind aber in sehr verschiedenem Masse der Untersuchung unterworfen worden. Es ist nämlich viel ausführlicher von der Wärme gehandelt worden, als von der Volumenergie, die nur als Korrektion der Wärmemessungen auftrat. Dennoch sind die bisherigen Erörterungen viel tiefer in das Wesen der Volumenergie eingedrungen, als in das der Wärme. Setzen wir, um den Unterschied hervortreten zu lassen, voraus, dass die Eigenenergie eines Körpers sich nur durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme und durch Vergrößerung oder Verkleinerung des Volums ändere, und nennen wir die im Zeitdifferential dt auftretende Änderung der Eigenenergie dE , die in derselben Zeit stattfindende Wärmezufuhr dQ und die gleichzeitige Arbeitszufuhr durch Volumänderung dA , so ist unter jener Voraussetzung

$$dE = dQ + dA.$$

Während wir nun über dA weiter wissen, wie es vom Druck p und der Volumzunahme dV abhängt, nämlich

$$dA = -p dV,$$

fehlt uns noch eine derartige Kenntnis über dQ .

Man gelangt zu ihr durch Verfolgung der zwischen den verschiedenen Energieformen bestehenden Analogie, wenn man zunächst die physikalische Natur der Größen p und V genauer ins Auge fasst.

Denken wir uns einen geschlossenen Cylinder, in dem sich ein Kolben K verschieben kann; denken wir uns, dass auf beiden Seiten des Kolbens flüssige oder luftförmige Körper den Cylinderraum erfüllen, Körper also, die ihre Eigenenergie als Volumenergie vermehren oder vermindern können. Druck und Volum des einen Körpers seien mit p_1 und V_1 , die des andern mit p_2 und V_2 bezeichnet. Offenbar tritt nur dann eine Änderung der Eigenenergie durch Aufnahme oder Abgabe von Volumenergie ein, wenn die beiderseitigen Drucke ungleich, etwa $p_1 > p_2$ ist. Dann vermehrt sich die Energie des Körpers, der

dem grösseren Drucke unterliegt, um $-p_1 dV_1$ (vermindert sich), die des andern um $-p_2 dV_2$. Dabei ist $dV_1 = -dV_2$, das eine Volum wächst um so viel, als das andere abnimmt, denn die Summe der Volume, das Volum des Cylinders, ändert sich ja nicht. Und ferner: Der grössere Druck p_1 vermindert sich, der kleinere p_2 vergrössert sich. Man könnte sich vorstellen, dass jeder Körper das Bestreben hat, auf niederen Druck zu kommen und das stärkere Bestreben, der stärkere Druck überwiegt.

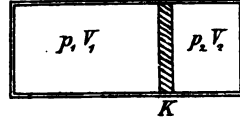


Fig. 2.

Wir erkennen aus dieser Betrachtung folgendes:

Erste Bedingung dafür, dass die Eigenenergie eines Körpers sich durch Aufnahme oder Abgabe von Volumenergie verändert, ist die Möglichkeit einer Veränderung seines Volums. Ändert sich dieses, so ändert sich notwendig auch das Volum eines andern Körpers, die Summe aller in Betracht kommenden Körpervolume ändert sich aber nie.

Zweite Bedingung dafür, dass die Eigenenergie eines Körpers sich durch Aufnahme oder Abgabe von Volumenergie verändert, ist die Ungleichheit der Drucke in verschiedenen Körpern. Dabei zeigt jeder Körper ein mit dem vorhandenen Druck wachsendes Bestreben, seinen Druck zu vermindern, so dass während der Veränderung die grösseren Drucke abnehmen, die kleineren zunehmen. Oder kurz: die Volumenergie geht vom höheren Druck zum niederen über.

Es ist leicht einzusehen, dass diese Ansichten nicht allein auf den behandelten Fall der Druckausgleichung im geschlossenen Cylinder beschränkt sind, sondern für jede Volumänderung Gültigkeit besitzen.

Der Sinn dieses Ausspruchs kann auch in folgender, im wesentlichen von Poincaré herrührenden Weise umschrieben werden: Wenn sich in einem isolierten System, d. h. in einem System, das nur solcher Energieaustausche fähig ist, die zwischen seinen Bestandteilen erfolgen, nach irgend einem Vorgange nichts geändert hat, als dass zwei seiner Bestandteile ihre Drucke und Volume verändert haben, dann hat sicherlich der höhere Druck ab-, der niedere zugenommen.

Überhaupt lässt sich zeigen, dass die Veränderung der Eigenenergie in jeder Form sich als Produkt $I dM$ darstellen lässt, wo I dieselben Eigenschaften hat, wie bei der Volumenergie der Druck, M dieselben, wie bei der Volumenergie das Volum. I wird Intensität der Energieform genannt, M nach meinem Vorschlag Quantität der Energieform, nach Ostwalds Kapazität des Körpers für die Energieform.

Für uns handelt es sich aber im Folgenden nicht um so allgemeine Betrachtungen, sondern nur um die eine Energieform, die Wärme.

Bei der Übertragung der oben für die Volumenergie angestellten Erwägungen auf die Wärmeenergie ist zu beachten, dass der Eingang in die Erkenntnis der Volumenergie auf ganz anderem Wege ge-

wonnen worden ist, als in die der Wärmeenergie. Dort ist das Volum das zunächst sinnlich Gegebene, der Druck tritt, durch einfache Schlüsse vermittelt, hinzu, aus beiden folgt die Energie: aus M und I ergibt sich E .

Anders bei der Wärme. Eine dem Druck völlig entsprechende Grösse ist hier durch die Sinnesempfindung unmittelbar gegeben. Man braucht nur in obige „Zweite Bedingung“ Temperatur für Druck, Wärmeenergie für Volumenergie zu setzen und erhält den Ausdruck einer Grunderscheinung der Wärme. Weiter hat sich im historischen Verlaufe der Entwicklung unserer Kenntnis der Wärmeerscheinungen, der Begriff der Wärmeenergie aus einfachen Erfahrungsthatfachen herausgebildet, und die Wärmelehre steht also vor der Aufgabe aus I und E die Funktion M zu erschliessen.

Es empfiehlt sich daher als Vorstudie, den Standpunkt einzunehmen, dass es einmal gälte, aus Volumenergie A und Druck p auf die Funktion V zu schliessen. Zwar ergibt sich sofort

$$-dV = \frac{dA}{p},$$

aber es darf eine Schwierigkeit nicht übersehen werden.

Wächst das Volum eines Körpers um dV , so ändert sich seine Eigenenergie in verschiedener Weise, je nach der Art, wie sich die Volumzunahme zuträgt. Ist sie sehr langsam, wie es der Fall ist, wenn der innere Überdruck einen sehr geringen Betrag hat und eben nur ausreicht, das Volum zu vermehren, so geht der sich ausdehnende Körper in einen andern Zustand über, als bei plötzlicher Ausdehnung, wie sie unter starkem inneren Überdruck eintritt. Dann nämlich kommen die einzelnen Teile des sich ausdehnenden Körpers in lebhaftere Bewegung, kinetische Energie tritt auf, die erst allmählich durch Reibung in Wärme verwandelt wird. Erst nach ihrem Verschwinden ist dann der innere Zustand erreicht, der bei langsamer Ausdehnung sofort eingetreten wäre.

Nennen wir nun $d_0 E$ die Zunahme der Energie, die bei langsamer Zunahme des Volums um dV stattfindet, dagegen $d_k E$ die bei plötzlicher Zunahme um denselben Betrag dV eintretende gesamte Energiezunahme, und nennen wir dK die im letzteren Falle sich zunächst zeigende kinetische Energie, so ist

$$d_k E = d_0 E + dK,$$

also

$$d_k E > d_0 E, \quad \frac{d_k E}{p} > \frac{d_0 E}{p}.$$

Bezeichnete man nun, obiger Gleichung entsprechend, den Quotienten

$$\frac{d_0 E}{p} = -dV,$$

sowie auch

$$\frac{d_k E}{p} = -dV_k,$$

so wäre

$$-dV_k = -dV + \frac{dK}{p}.$$

Setzen wir jetzt den Fall, wir hätten nicht das einfache Mittel, die Bildung von dV und $d_0 E$ abzuwarten, so würde jede plötzliche Volumänderung zu einer Funktion V_k führen, die ganz andere Eigenschaften hat als V . Es ist nämlich immer

$$-dV < -dV_k$$

oder

$$-dV_k > \frac{d_0 E}{p}, \quad d_0 E < -pdV_k$$

und nur im Grenzfalle $dK = 0$ ist

$$-dV = -dV_k$$

oder

$$-dV_k = \frac{d_0 E}{p}, \quad d_0 E = -pdV_k.$$

Auch gilt für die Funktion $-V_k$ nicht mehr der Satz, dass die Summe aller der Werte dieser Funktion, die den in Betracht kommenden Körpern zugehören, unveränderlich sei, vielmehr ist die Summe aller $-V_k$ in stetem Wachsen begriffen. Dagegen ist $-V_k$ wie $-V$ eine durch den augenblicklichen Zustand des Körpers (zu dem ja seine augenblicklichen inneren Bewegungen gehören) völlig bestimmte, nicht von der Art des Übergangs aus einem Zustand in den andern abhängige Funktion.

Auf dem Gebiete der Wärmeerscheinungen sind wir nun in der Lage, die wir eben voraussetzten: die Zustände sind verschieden, in die ein Körper nach Aufnahme derselben Wärmemenge kommt, wenn er langsam und wenn er schnell oder — in allgemeinerer, später zu begründender Fassung — wenn er umkehrbar und wenn er nicht-umkehrbar die Veränderung durchläuft, aber man kann hier die, beide Zustände unterscheidende Energie nicht in anderer Form dem Körper entziehen, als die bei langsamer Änderung entwickelte. Während in obigem Vergleichsfalle $d_k E - d_0 E$ als kinetische Energie der einzelnen Körperteile auftritt und als Wärme abgeleitet werden kann, $d_0 E$ aber als Volumenergie, ist im Falle der Wärmezufuhr eine solche Unterscheidung nicht durchführbar.

Wir werden also zu erwarten haben, dass die einem Körper bei der Temperatur θ zugeführte Wärmeenergie dQ der Volumenergie $d_0 E$ vergleichbar sei, die beim Drucke p zugeführt wird, sich demnach als $dQ \leq \theta dS$ darstellen lasse, und dass die Funktion S , ver-

gleichbar mit $-V_k$, sich als eine dem jeweiligen Körperzustande eigentümliche Grösse erweise, deren wesentliche Eigenschaft ist, dass die Summe aller S niemals abnehmen kann.

Um die Richtigkeit dieser jetzt nur auf Analogie gegründeten Vermutung darzuthun, ist ein Gedankengang nötig, der von Sadi Carnot herrührt, die Methode des Kreisprozesses. Die exakte Durchführung dieser Methode setzt die Kenntnis der Eigenschaften vollkommener Gase voraus.

Die Thermodynamik des vollkommenen Gases.

Die Eigenenergie eines Gramms irgend einer Substanz möge sich um de ändern, während ihm die Wärme dq und die mechanische Arbeit da äussern (etwa atmosphärischen) Druckes zugeführt wird. Dann ist nach dem Energieprinzip bei jeder möglichen Veränderung dieser Art

$$de = dq + da,$$

und unter Berücksichtigung der für die Volumenergie gültigen Beziehung $da = -p dv$ folgt

$$1) \quad de = dq - p dv.$$

Wir halten daran fest, dass nicht irgend eine andere Energieform während der Veränderung entsteht als die genannten, insbesondere — auch nicht vorübergehend — kinetische Energie, d. h. wir setzen voraus, dass die Veränderung sehr langsam vor sich geht. Wir wollen nun erstens eine Wärmemenge $d_\theta q$ zuführen, indem wir das Volum unverändert erhalten, wobei die absolute Temperatur θ um $d\theta$, der Druck p um dp steigen möge; die Eigenenergie steigt um

$$1a) \quad d_\theta e = d_\theta q = c_v d\theta,$$

wobei c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volum darstellt, nämlich die Wärme, die nötig ist, um das Gramm in dem betrachteten Zustande um 1 Grad zu erwärmen, ohne sein Volum zu ändern. Nun möge zweitens eine Wärmemenge $d_\theta q$ unter Konstanthaltung der Temperatur zugeführt werden; dieser Vorgang wird im allgemeinen sowohl die Volumenergie als die Eigenenergie des betrachteten Gramms Substanz verändern, der Körper wird sich sowohl ausdehnen, als auch sein inneres Gefüge verändern. Wir sind aber zu der Annahme berechtigt, dass Gase, die sich dem Mariotte-GayLussacschen Gesetze gemäss verhalten, d. h. die Zustandsgleichung

$$2) \quad pv = R\theta$$

erfüllen, auch ihre Eigenenergie nur mit der Temperatur ändern; die Folgerungen aus dieser Annahme stimmen mit den Erfahrungen über diese Gase sehr gut überein. Wir ziehen diese Folgerungen, indem wir die Änderung $d_\theta e$ der Eigenenergie, die bei Unveränderlichkeit der Temperatur stattfindet, gleich Null setzen, also

$$3) \quad d_\theta q = p dv.$$

Erfolgen die beiden Änderungen, die jetzt einzeln betrachtet worden sind, nacheinander, so ändert sich durch beide die Eigenenergie des betrachteten Gramms Gas um

$$1b) \quad de = d_v e + d_\theta e = c_v d\theta = d_v q + d_\theta q - p dv.$$

Nun ist über die zweite Änderung bisher nur bestimmt worden, dass sie bei konstanter Temperatur oder isotherm erfolgen soll, aber noch nicht angegeben worden, bis zu welcher Änderung des Druckes oder Volums man sie fortsetzen soll. Wir wollen jetzt hierüber bestimmen, dass der Druck bei der zweiten Veränderung ebensoviel abnehmen soll, als er sich bei der ersten erhöht hat. Die Gesamtänderung, die das Gas erfahren hat, hat also den Druck nicht geändert, und die gesamte Wärmezufuhr kann daher mittels der spezifischen Wärme c_p des Gases bei konstantem Druck dargestellt werden als

$$4) \quad d_v q + d_\theta q = c_p d\theta.$$

Mit Rücksicht auf 1b) folgt

$$5) \quad (c_p - c_v) d\theta = p dv.$$

Aus der Zustandsgleichung 2) aber folgt durch Differentiation

$$2b) \quad p dv + v dp = R d\theta,$$

also bei konstantem Druck $dp = 0$,

$$p dv = R d\theta$$

und nach 5) ergibt sich

$$6) \quad c_p - c_v = R.$$

Nachdem so der Nachweis geführt ist, dass die Differenz der spezifischen Wärmen unveränderlich ist für einen Stoff, der dem Mariotte-GayLussacschen Gesetze genügt und dessen Eigenenergie sich nur ändert, wenn die Temperatur sich ändert, sind wir weiter im Stande, das Gesetz aufzustellen, nach welchem sich der Zustand eines Gases verändert, wenn ihm keine Wärmeenergie, sondern nur Volumenergie zugeführt wird. Es ist dann nach 1b)

$$7) \quad d_v e = - p dv = c_v d\theta,$$

während aus 2b) und 6) folgt

$$8) \quad p dv + v dp = (c_p - c_v) d\theta.$$

Die Elimination von $d\theta$ führt auf die Beziehung, die zwischen Druck- und Volumänderung besteht, so lange nur Volumenergie zu- oder abgeführt wird, nämlich

$$v dp = - \frac{c_p}{c_v} p dv,$$

$$9) \quad \frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0.$$

Wir nennen diese Zustandsänderung, die ohne Änderung der Wärmeenergie erfolgt, adiabatisch und stellen neben 9) die für isotherme Änderung gültige Gleichung, die aus 2b) für $d\theta = 0$ folgt:

$$10) \quad \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = 0.$$

Während das Integral dieser Differentialgleichung nach 2) selbstverständlich

$$11) \quad pv = R\theta_0 = p_0 v_0$$

heißt, wo $p_0 v_0 \theta_0$ Druck, spezifisches Volum und absolute Temperatur in dem Anfangszustande des isotherm veränderten Gases bezeichnen, läßt sich 9) nur integrieren, wenn eine weitere Feststellung über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $c_p : c_v = \kappa$ getroffen werden kann. Bei Gasen ist dieses Verhältnis innerhalb weiter Grenzen konstant, d. h. in Verbindung mit 6), die beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v selbst sind konstant. Soweit dies zutrifft, gilt als das Integral der Gleichung 9)

$$12) \quad pv^\kappa = p_0 v_0^\kappa, \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v},$$

und mit Hilfe von 7) oder 8) folgt weiter

$$12b) \quad \theta v^{\kappa-1} = \theta_0 v_0^{\kappa-1}, \quad \theta p^{\frac{1}{\kappa}-1} = \theta_0 p_0^{\frac{1}{\kappa}-1}.$$

Das Verhältnis κ der spezifischen Wärmen ist bei den vollkommenen Gasen nahe 1,41. Endlich liefert noch 7) das Integral

$$13) \quad e = e_0 + c_v \theta,$$

welches anzeigt, wie sich die Eigenenergie eines Grammes Gas mit der Temperatur ändert; e_0 ist eine dem betrachteten Gase eigentümliche Integrationskonstante.

Wir heben nochmals die Voraussetzungen hervor, an welche diese Gleichungen geknüpft sind. Wir haben angenommen: Es giebt in der Natur Körper, die vollkommenen Gase, welche folgende drei Eigenschaften vereinigen: 1) sie folgen dem Mariotte-GayLussacschen Gesetze; 2) ihre spezifischen Wärmen sind unveränderlich; 3) ihre Eigenenergie ändert sich nicht, wenn die Temperatur sich nicht ändert.

Die Bedeutung der Gleichungen 12) und 12b) dürfte besonders an einfachen Beispielen ersichtlich werden. Wird z. B. ein Gas adiabatisch auf den 500. Teil seines Volums zusammengepresst, so steigt seine Temperatur, die anfangs 17°C. oder 290° absolut betragen möge, auf 3700° , wie die Substitutionen $v = \frac{1}{500} v_0$, $\theta_0 = 290$, $\kappa = 1,41$ ergeben. Der Druck steigt dabei auf das $500^{1,41}$ oder

6400fache. — Wird dagegen der Druck adiabatisch auf das 500fache erhöht, so steigt die Temperatur um 1500° .

Für das Folgende ist es wichtig, sich den Verlauf der durch die Formeln 11) und 12) dargestellten isothermen und adiabatischen Veränderungen des Druckes und Volums graphisch zu veranschaulichen. Man denke sich in einem Cylinder, dessen Achse die mit v bezeichnete Richtung hat, 1 Gramm Gas abgesperrt und trage zu den Volumens v als Abscissen die zugehörigen Drucke als Ordinaten auf. Von einem beliebigen Anfangszustand ausgehend durchläuft der Punkt (v, p) zwei verschiedene Kurven, je nachdem sein Lauf eine isotherme oder eine adiabatische Veränderung versinnlicht. Die Kurven sind stets verschieden, da c_p nach 6) nicht gleich c_v sein kann. Führt man dem Gas keine Wärme zu, so ändert es sich der Adiabate gemäss, lässt man seine Eigenenergie (bei gleichzeitiger Zufuhr von Wärme- und Volumenergie) ungeändert, so folgt es nach 13) der Isotherme.

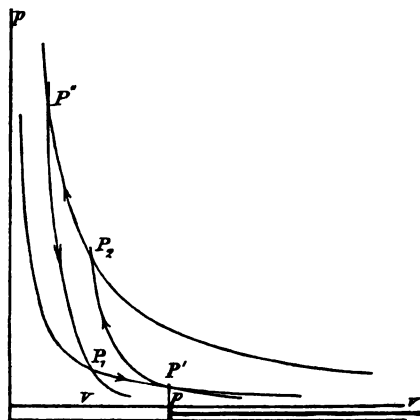


Fig. 3.

Jeder Punkt (v, p) des Diagramms stellt einen möglichen Gaszustand dar, die zugehörige Temperatur ist ja durch 2) mitbestimmt. Und umgekehrt entspricht jedem Gaszustand ein Punkt des Feldes (v, p) . Man übersieht daher, dass jeder Zustand P_1 eines vollkommenen Gases in jeden anderen P_2 durch einen Linienzug übergeführt werden kann, der sich aus der Isotherme des einen und der Adiabate des andern Zustandes zusammensetzt. Man hat nur jede dieser Kurven bis zu ihrem Schnittpunkte P' zu verfolgen, dessen Koordinaten $(v' p')$ gleichzeitig den Gleichungen der Isotherme durch P_1 und der Adiabate durch P_2 genügen müssen:

$$p' v' = p_1 v_1, \quad p' v'^{\gamma} = p_2 v_2^{\gamma}.$$

Es folgt

$$14) \quad \left(\frac{v'}{v_1}\right)^R = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{c_v} \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{c_p}, \quad \left(\frac{p'}{p_1}\right)^R = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{c_v} \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{c_p}.$$

Die vom Linienzug $P_1 P' P_2$ angezeigten Veränderungen des Gases führen also den einen Zustand in den andern über.

Diese Betrachtung gestattet endlich, die Wärme anzugeben, welche zu dieser Überführung nötig ist. Die isotherme Wärmezufuhr ergibt sich aus 3)

$$15) \quad d_{\Theta} q = p dv = \frac{R\theta_1}{v} dv$$

durch Integration zu

$$15b) \quad q_{P_1 P'} = R\theta_1 \ln \frac{v'}{v_1}.$$

Die adiabatische Wärmezufuhr ist 0, also die gesamte Wärmezufuhr

$$q_{1,2} = R\theta_1 \ln \frac{v'}{v_1} = \theta_1 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{c_v} \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{c_p}$$

$$16) \quad q_{1,2} = \theta_1 \left\{ c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \right\}.$$

Stellt dies die Wärme dar, die für die isotherme Veränderung $P_1 P'$ und die adiabatische $P' P_2$ erforderlich ist, so ergibt eine einfache Vertauschung von 1 und 2 die Wärme, die nötig ist, um von 2 nach 1, auf der Isotherme von 2 und der Adiabate von 1, d. h. auf dem Linienzuge $P_2 P' P_1$ zu gelangen. Man erhält

$$16b) \quad q_{2,1} = \theta_2 \left\{ c_v \ln \frac{p_1}{p_2} + c_p \ln \frac{v_1}{v_2} \right\} = -\theta_2 \left\{ c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \right\},$$

$$17) \quad \frac{q_{1,2}}{\theta_1} + \frac{q_{2,1}}{\theta_2} = 0.$$

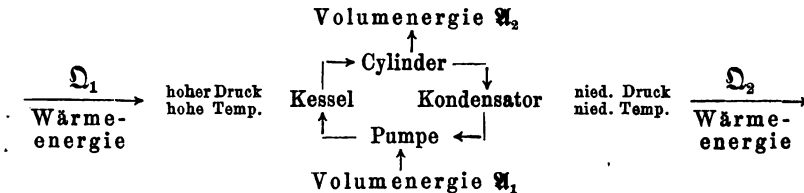
Der Kreisprozess.

Zu der Methode, mit der es Sadi Carnot 1824 gelang, die Beziehungen der Wärme zur Temperatur aufzuklären, zur Methode des Kreisprozesses, haben ihn technische Erfahrungen geführt.

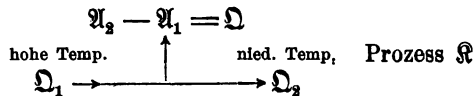
Der gesättigte Dampf, der in einer Dampfmaschine Arbeit leistet, thut dies, indem er von der hohen Temperatur und dem hohen Druck des Kessels auf die niedere Temperatur und den niederen Druck des Kondensators gelangt. Der arbeitende Körper ist also nach der Leistung in einem andern Zustande als vorher, so dass eine Theorie des Vorgangs nicht nur die im Kessel zu- und im Kondensator abgeführte Wärme und die im Cylinder abgegebene Arbeit in Betracht zu ziehen hätte, sondern auch die Veränderung der Eigenenergie des Dampfes. Die Berücksichtigung der letzteren entfällt, wenn man einen Prozess ins Auge fasst, bei dem zwar eine Energieumformung statthat, der

arbeitende Körper aber sich schliesslich wieder im Anfangszustande befindet. Um dies bei der Dampfmaschine zu bewerkstelligen, braucht nur der im Kondensator befindliche Dampf bez. das daraus niedergeschlagene Wasser wieder in den Kessel gebracht zu werden, wozu Arbeit mittels einer Pumpe erforderlich ist, da ja der Dampf von niederem auf höheren Druck gebracht werden muss; die höhere Temperatur erhält er dann im Kessel. Die im Cylinder abgegebene Volumenergie, die der Dampf auf Kosten von Druck und Temperatur hergiebt, wird grösser sein, als die in der Pumpe zugeführte, nur zur Drucksteigerung nötige Volumenergie.

So stellt sich denn das Schema einer Dampfmaschine, deren Dampf einen Kreisprozess ausführt, d. h. nach Verlauf des Prozesses wieder dieselbe Energie besitzt, wie zu Anfang, folgendermassen dar:



oder in kürzerer von C. Neumann angewendeter Zusammenfassung



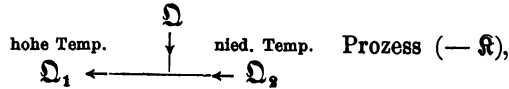
und nach dem Energieprinzip ist

$$1) \quad Q_1 = Q + Q_2$$

d. h.: Während von der zugeführten Wärme Q_1 der Betrag Q_2 als Wärme an fremde Körper übergeht, wird der Betrag $Q_1 - Q_2$ in Arbeit $A_2 - A_1$ umgeformt.

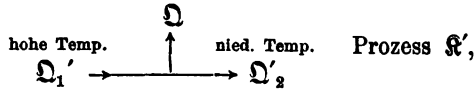
Auf das vereinfachte Schema R lässt sich nun die Energieänderung immer bringen, die bei einem Kreisprozesse, der Energie umformt, stattfindet. Oft sind die einzelnen, begrifflich zu unterscheidenden Teile des Prozesses nicht an verschiedene Räume gebunden, wie hier an Kessel, Cylinder u. s. f. Die technisch vollkommene Dampfmaschine zerlegt ebenso den Naturvorgang thatsächlich, wie wir ihn begrifflich zerlegen müssen.

Denken wir uns jetzt — und das ist der springende Punkt des Carnot'schen Gedankenganges — der Prozess könne umgekehrt auch stattfinden, man könne, im Schema alle Pfeile umkehrend, wieder einen Naturprozess erhalten:

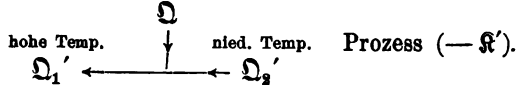


so würde aus der Wärme Ω_2 die Wärme Ω_1 mit Hilfe der Volumenergie Ω gewonnen.

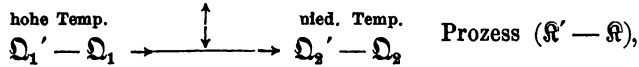
Wenn nun ein anderer Naturprozess, der zwischen denselben Temperaturen stattfindet, so lange verfolgt wird, bis bei ihm derselbe Betrag $\Omega = \Omega_1 - \Omega_2$ aus Wärme- in Volumenergie umgeformt ist, so wird ihm das Schema zukommen:



und falls er umkehrbar ist, giebt es auch den Prozess



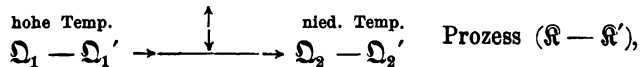
Führt man nun hintereinander den Prozess R' und dann ($-R$) aus, so erhält man



also einen blossen Wärmeübergang der Wärme

$$\Omega_1' - \Omega_1 = \Omega_2' - \Omega_2$$

von höherer zu niedriger Temperatur. In gleicher Weise ergibt die Anordnung ($R - R'$)



reinen Wärmeübergang im Betrage $\Omega_1 - \Omega_1' = \Omega_2 - \Omega_2'$ von höherer zu niedriger Temperatur.

Nach dem von Carnot bemerkten Grundsatz, den wir schon S. 26 als selbstverständlich betrachtet haben: Reine Wärmeübergänge können nur von höherer zu tieferer Temperatur stattfinden, oder die Wärme hat das Bestreben, von höherer zu tieferer Temperatur überzugehen — nach diesem Satze folgt jetzt

$$2) \quad \Omega_2' - \Omega_2 \geq 0, \quad \Omega_2' \geq \Omega_2,$$

wenn der Prozess ($R' - R$) realisierbar, also R umkehrbar ist. Sind beide Prozesse, R wie R' umkehrbar, so würde noch

$$\Omega_2 - \Omega_2' \geq 0, \quad \Omega_2 \geq \Omega_2'$$

folgen, was mit dem vorigen Ergebnisse nur dann vereinbar ist, wenn die Gleichung besteht

$$2^b) \quad \Omega_2' = \Omega_2.$$

Für den Wortausdruck unseres Ergebnisses ist es beengend, dass Ω_2 und Ω_2' Wärmemengen sind, die während gleicher Energieumformungen Ω abgegeben werden. Bringt man aber das Resultat des Gedankenganges in die Form

$$3) \quad \frac{\Omega_2'}{\Omega} \geq \frac{\Omega_2}{\Omega}, \text{ je nachdem } \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R} \text{ allein} \\ \mathfrak{R}, \text{ sowie } \mathfrak{R}' \end{array} \right\} \text{ umkehrbar ist,}$$

so gestattet es folgende Wortfassung: Das Verhältnis der übergegangen zur umgeformten Wärme ist bei allen umkehrbaren Prozessen, die zwischen denselben Temperaturgrenzen stattfinden, dasselbe, bei allen nichtumkehrbaren zwischen denselben Grenzen grösser. Mittels 1) folgt noch aus 3)

$$3^b) \quad \frac{\Omega_1'}{\Omega} \geq \frac{\Omega_1}{\Omega}.$$

Alle umkehrbaren Prozesse, die zwischen denselben Temperaturgrenzen stattfinden, brauchen, um gleiche Wärmebeträge umzuformen, gleiche Zuführungen von Wärme, alle nicht umkehrbaren grössere.

Bestimmt wird dieses Verhältnis für alle umkehrbaren Prozesse desselben Temperaturintervalles, indem es für einen bestimmt wird. Wir können es für ein Gas angeben, vorausgesetzt, dass sich das Gas während der Veränderungen, denen wir es unterwerfen, wie ein vollkommenes Gas verhält; insbesondere müssen wir uns bescheiden, das Verhältnis nur innerhalb solcher Temperaturintervalle zu ermitteln, innerhalb deren es vollkommene Gase giebt.

Für diese aber schliessen sich die beiden auf S. 31 betrachteten Übergänge aus einem beliebigen Zustand in einen beliebigen andern erstens zu einem Kreisprozesse, dem sogenannten Carnot'schen Kreisprozesse zusammen, und sind zweitens umkehrbare Vorgänge, da alle Wärmeabgaben bei verschwindend kleinen Temperaturunterschieden und alle Übergänge von Volumenergie bei verschwindend kleinen Druckunterschieden stattfinden müssen, wenn jene Prozesse in der vorgeschriebenen Weise verlaufen sollen.

Die gesamte umgeformte Wärme Ω des obigen Gedankenganges ist nun bei jenem Kreisprozesse a. a. O. mit $q_{12} + q_{21}$ bezeichnet worden und möge ferner einfach Q heissen

$$4) \quad q_{12} + q_{21} = Q = \Omega.$$

Die bei der höheren Temperatur zugeführte Wärme q_{12} , die dem Ω_1 obiger Ausführungen entspricht, heisse fortan Q_1 , und die bei der niederen Temperatur zugeführte Wärme q_{21} , die mit $-\Omega_2$ übereinstimmt, möge Q_2 heissen:

$$5) \quad q_{12} = Q_1 = \mathfrak{Q}_1, \quad q_{21} = Q_2 = -\mathfrak{Q}_2.$$

Hierdurch geht die Gleichung 17) auf S. 32 über in

$$\frac{Q - Q_2}{\theta_1} + \frac{Q_2}{\theta_2} = 0, \quad \frac{Q_1}{\theta_1} + \frac{Q - Q_1}{\theta_2} = 0,$$

woraus folgt

$$6) \quad \frac{Q}{-Q_2} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2}, \quad \frac{Q}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}.$$

Nach 3) gilt nun allgemein für alle Naturvorgänge

$$7) \quad \frac{Q}{-Q_2} \leq \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2} \quad \text{wenn sie} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{nicht umkehrbar} \\ \text{umkehrbar} \end{array} \right\} \quad \text{sind.}$$

Das Verhältnis der umgeformten zu der bei der unteren Temperatur abgegebenen Wärme ist höchstens gleich dem Verhältnis des Temperaturgefälles zur unteren Temperatur. Ebenso folgt

$$7b) \quad \frac{Q}{Q_1} \leq \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}.$$

Das Verhältnis der umgeformten zur aufgenommenen Wärme ist höchstens gleich dem Verhältnis des Temperaturgefälles zur Aufnahmetemperatur.

Arbeitet z. B. eine Dampfmaschine mit 6 Atmosphären Kessel-
druck bei $\frac{1}{10}$ Atmosphäre Druck im Kondensator, so ist die Temperatur der Wärmeaufnahme nach der Dampfspannungstafel 159° oder 432° absolut und die Temperatur der Wärmeabgabe 46° C. oder 319° absoluter Skala, das Temperaturgefälle also 113° . Es kann daher keine Maschine mit jenem Temperaturgefälle geben, die mehr als $\frac{1}{13}$ der im Kondensator abgegebenen Wärme in Arbeit umformte oder mehr als $\frac{1}{13}$ der im Kessel zugeführten Wärme in mechanische Arbeit verwandelte.

Mit Benutzung von 1) folgt aus Gleichung 7:

$$8) \quad \frac{Q_1}{\theta_1} + \frac{Q_2}{\theta_2} \leq 0 \quad \text{bei} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{nicht umkehrbaren} \\ \text{umkehrbaren} \end{array} \right\} \quad \text{Kreisprozessen.}$$

Diese Beziehung ist nunmehr nachgewiesen für jeden Kreisprozess, bei dem die Wärmemengen Q_1 und Q_2 bez. bei den Temperaturen θ_1 und θ_2 aufgenommen worden sind, sonstige Wärmeänderungen aber nicht stattgefunden haben. Aus dem Begriffe des Kreisprozesses folgt, dass die gesamte Wärmeaufnahme $Q_1 + Q_2 = Q$ gleich der in anderer Form erfolgten Energieabgabe ist, gleichgültig ist nun aber, ob θ_1 oder θ_2 die höhere Temperatur ist.

Aber auch der Fall, dass ein Körper auf einem beliebigen, nicht aus Adiabaten und Isothermen bestehenden Wege aus dem Zustande

1 in den Zustand 2 übergeht, kann nun erledigt werden. Man ergänze zu diesem Zwecke die Zustandsänderung mittels einer durch 1 gelegten Isotherme und einer durch 2 gehenden Adiabate zu einem Kreisprozesse 12 P' 1 und lasse die Stücke 2 P' und P' 1 umkehrbar durchlaufen, so dass der ganze Kreisprozess umkehrbar ist oder nicht, je nachdem 12 es ist oder nicht. Dann lege man durch die einzelnen Punkte der Linie 12 Adiabaten, z. B. durch die Punkte a , b , c die Adiabaten aa' , bb' , cc' . So zerfällt der Kreisprozess in viele einzelne, wie $abb'a'a$, $bcc'b'b$, deren jeder um so genauer durch einen Carnot'schen Prozess ersetzt werden kann, je näher die Zwischenpunkte abc u. s. f. aneinander gewählt wurden. Z. B. liegt $abb'a'a$ zwischen den Carnot'schen Prozessen $amb'a'a$ und $nbb'a'n$, wenn am und nb' Isothermen darstellen. Diese Carnot'schen Prozesse sind sämtlich umkehrbar oder einzelne wenigstens sind es nicht, je nachdem der Prozess 12 es ist oder nicht.

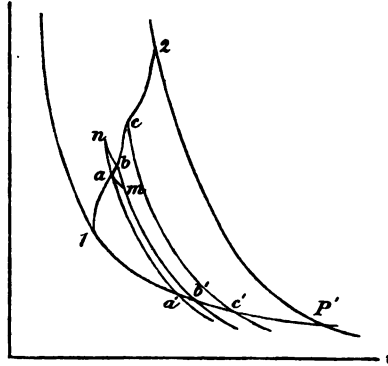


Fig. 4.

15
 Nennt man nun Q_{12} die Wärme, die beim Übergang 12 zugeführt wird, Q_{12}^* die bei umkehrbarem Carnot'schen, d. h. aus einer Adiabate und einer Isotherme bestehenden Wege zuzuführende, so ist die auf einem Teilstück ab des Weges 12 zugehende Wärme als dQ_{12} , die auf dem Wege $b'a'$ zugehende als dQ_{21}^* oder $-dQ_{12}^*$ zu bezeichnen. Da nun dQ_{12} zwischen den Wärmemengen eingeschlossen ist, die den isothermen Änderungen am und nb entsprechen, so gilt nach 8) für jeden einzelnen Prozess, wie $abb'a'a$,

$$\frac{dQ_{12}}{\theta} - \frac{dQ_{12}^*}{\theta_1} \leq 0$$

und für sämtliche Einzelprozesse oder für den Gesamtprozess 12 P' 1 gilt:

$$9) \quad \int \frac{dQ_{12}}{\theta} \leq \frac{Q_{12}^*}{\theta_1},$$

wobei das Integral über den Weg zu erstrecken ist, der den Zustand 1 in 2 überführt. Welchen Weg man nun auch zur Zustandsänderung (1, 2) benutze, das über ihn erstreckte

$$\int \frac{dQ_{12}}{\theta} \quad \text{oder} \quad \int_1^2 \frac{dQ}{\theta}$$

wird immer denselben Wert liefern, wenn die Zustandsänderung umkehrbar erfolgt, nämlich den der Carnot'schen Änderung zukommen; und dasselbe Integral wird bei jeder andern, nicht umkehrbaren Zustandsänderung (1, 2) einen kleineren Wert liefern.

Diese Thatsache bringt man auf ihren einfachsten mathematischen Ausdruck, indem man eine Funktion S einführt, von der dem betrachteten Körper in jedem Zustande ein bestimmter Wert zukommt, nachdem einem beliebigen (Normal-)Zustande des Körpers ein willkürlicher Wert von S beigelegt ist. Legt man z. B. einem mit 0 bezeichneten und durch einen Punkt des Feldes (v , p) vertretenen Zustand den Wert S_0 bei, und dann den Punkten 1, 2 u. s. f. Werte S_1 , S_2 , die sich aus der Rechnung

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{dQ}{\theta}, \quad S_2 - S_0 = \int_0^2 \frac{dQ}{\theta}, \dots,$$

ergeben, wobei die Integrationen über irgend einen von 0 nach 1, 2 u. s. f. führenden umkehrbaren Weg, z. B. einen Carnot'schen, zu erstrecken sind, so ist

$$10a) \quad \int_1^2 \frac{dQ}{\theta} = S_2 - S_1 \text{ bei umkehrbarer Änderung}$$

und demgemäss allgemein

$$10) \quad \int_1^2 \frac{dQ}{\theta} \leq S_2 - S_1.$$

Endlich folgt für eine unendlich kleine Zustandsänderung

$$11) \quad dQ \leq \theta dS.$$

Die hierdurch eingeführte Funktion S ist, ebenso wie die Eigenenergie, bis auf eine willkürlich bleibende Konstante S_0 bestimmt. Diese Funktion ist von Clausius als die Entropie des Körpers bezeichnet worden und ihre Kenntnis bringt die S. 27 aufgeworfene Frage zum Abschluss. Dass S auch die Eigenschaft hat, nie abzunehmen, gleichwie die a. a. O. betrachtete Funktion — V_k , kann man in folgender Weise erkennen.

Man stelle sich jede mögliche Energieänderung zerlegt vor in eine Energieumformung, die in einem Körper stattfindet, und einen Energieübergang, bei dem die Energie, ohne ihre Form zu ändern, von einem Körper zum andern übergeht, so erkennt man, dass jede Energieänderung, bei der Wärmeenergie ins Spiel kommt, mit einer Entropievermehrung des Wärme aufnehmenden und einer Entropieverminderung des Wärme abgebenden Körpers verbunden ist. Dass

die erstere stets überwiegt, folgt mittels 11) aus dem Carnotschen Grundsatz, dass Wärme das Bestreben hat zu tieferer Temperatur überzugehen. Denn nimmt ein Körper die Wärme $dQ \leq \theta dS$ auf, so hat sie ein anderer abzugeben. Für dessen Wärmeaufnahme gilt aber auch die Gleichung $dQ' \leq \theta' dS'$, und darin ist $dQ' = -dQ$. Verstehen wir nun unter dZ die Entropievermehrung, die bei dem betrachteten Wärmeübergang stattfindet,

$$dZ = dS + dS',$$

so folgt

$$dZ \geq \frac{dQ}{\theta} + \frac{dQ'}{\theta'}$$

oder

$$dZ \geq dQ \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta'} \right).$$

Nach dem Intensitätsgesetz der Wärme ist $\theta' \geq \theta$, also dZ nie negativ,

$$12) \quad dS + dS' \geq 0.$$

Hat ein System einen Kreisprozess ausgeführt, so hat sich seine Entropie nach 10) keinesfalls vermehrt. Da nun die im Innern des Systems zwischen seinen Bestandteilen abgelaufenen Wärmeübergänge nach 12) zu keiner Verminderung der Entropie führen konnten, wohl aber Vermehrungen derselben (offen lassen), so kann die von aussen während eines Kreisprozesses aufgenommene Entropie sehr wohl negativ, aber keinesfalls positiv sein (Poincaré).

Bemerkenswert ist noch, dass, wenn eine Adiabate umkehrbar durchlaufen wird, sich die Entropie nicht ändert, wie aus $dQ = \theta dS$ bei $dQ = 0$ folgt.

Die Entropie der Gase und Gasgemische.

Die als Entropie bezeichnete Funktion ist uns für vollkommene Gase bekannt. Die Formel 16) auf S. 32 giebt die Wärme an, die zu einer Carnot'schen umkehrbaren Zustandsänderung eines Gramms Gas erforderlich ist und nach 10a) auf S. 38 folgt

$$1) \quad s_2 - s_1 = c_v \int \frac{p_2}{p_1} + c_p \int \frac{v_2}{v_1},$$

wobei s_1 und s_2 die den Zuständen 1 und 2 zugehörigen Werte der Funktion s sind, welche die Entropie eines Gramms des Gases darstellt. Diese nach S. 38 nur bis auf eine willkürliche Konstante bestimmbare Funktion ist also

$$2a) \quad s = s_0 + c_v \ln p + c_p \ln v, \quad ds = \frac{c_v dp}{p} + \frac{c_p dv}{v},$$



wobei s_0 die willkürliche Konstante darstellt. Aus der Zustandsgleichung für das Gramm Gas

$$3) \quad pv = R\theta, \quad R = c_p - c_v \quad (3b)$$

folgen noch die Ausdrücke

$$2b) \quad s = s_0 + R\ln v + c_v \ln(\theta R) = s_0' + R\ln v + c_v \ln \theta,$$

$$2c) \quad s = s_0 - R\ln p + c_p \ln(\theta R) = s_0'' - R\ln p + c_p \ln \theta,$$

wo s_0' und s_0'' wieder Konstanten darstellen. Die Entropie von M Gramm des Gases findet man durch Multiplikation der Gleichungen 2) mit M , die eines Mols Gas durch Multiplikation mit m , wenn m das Molekulargewicht des Gases angiebt.

Es mögen sich nun im Volum V bei der Temperatur ϑ oder der absoluten Temperatur $\theta = 273 + \vartheta$ verschiedene luftförmige Körper befinden, die sämtlich als vollkommene Gase angesehen werden können und zwar von den einzelnen chemisch verschiedenartigen Gasen die Massen

$$4) \quad M_1 = n_1 m_1, \quad M_2 = n_2 m_2, \quad \dots \dots \dots,$$

wo m_1, m_2, \dots die Molekulargewichte der einzelnen Gase darstellen, n_1, n_2, \dots aber die Anzahl Molen, die von jedem Gase vorhanden sind oder die nach Molen gemessenen Mengen der Gase. Heissen ferner R_1, R_2, \dots die Konstanten der Zustandsgleichungen für die einzelnen Gase, so nennt man die Zahlen p_1, p_2, \dots , die aus den Formeln

$$5) \quad p_1 V = n_1 m_1 R_1 \theta, \quad p_2 V = n_2 m_2 R_2 \theta, \quad \dots \dots \dots$$

folgen, die Teildrucke der gasförmigen Bestandteile.

Nun erinnern wir uns des Avogadroschen Gesetzes S. 15, wonach

$$6) \quad m_1 R_1 = m_2 R_2 = \dots = R_0 = 84\,800 \text{ g}^{\circ}\text{C.} = 2 \text{ cal.}^{\circ}\text{C.}$$

Wir haben dieses Gesetz als die zu den drei auf S. 30 zusammengestellten Eigenschaften der vollkommenen Gase hinzutretende vierte Eigenschaft anzusehen. Mit Hilfe von 6) giebt die Addition der Gleichungen 5):

$$7) \quad PV = NR_0 \theta = (M_1 R_1 + M_2 R_2 + \dots) \theta,$$

wo

$$8a) \quad P = p_1 + p_2 + \dots$$

$$8b) \quad N = n_1 + n_2 + \dots$$

gesetzt worden ist. Da N die Gesamtzahl der im Gemisch vorhandenen Molen, NR_0 also die Gaskonstante für das Gemisch bezeichnet, so ist P der Gesamtdruck des Gemisches.

Wir dividieren mit Gleichung 7) in die Gleichung 5) und nennen

$$9) \quad \frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{N} = C_1, \quad \frac{p_2}{P} = \frac{n_2}{N} = C_2, \dots$$

die Konzentrationen¹⁾ der einzelnen Bestandteile in der Mischung. Anzumerken ist die aus 8) und 9) folgende Beziehung

$$10) \quad C_1 + C_2 + \dots = 1.$$

Die spezifischen Volume der einzelnen Bestandteile folgen jetzt

$$11) \quad v_1 = \frac{V}{M_1} = \frac{R_1 \theta}{p_1} = \frac{R_0 \theta}{m_1 p_1} = \frac{R_0 \theta}{m_1 C_1 P}, \quad v_2 = \frac{R_0 \theta}{m_1 C_2 P}, \dots$$

und das Volum je eines Mols der einzelnen Stoffe wird

$$12) \quad m_1 v_1 = \frac{R_0 \theta}{P} \cdot \frac{1}{C_1}, \quad m_2 v_2 = \frac{R_0 \theta}{P} \cdot \frac{1}{C_2}, \dots$$

Mit Hilfe dieser Formeln ist es möglich, den Ausdruck für die Entropie der einzelnen Bestandteile umzugestalten. Die Entropie s_1 der Masseneinheit des ersten Bestandteils wird nach 2b) und 11)

$$s_1 = s_{01} + R_1 \ln \frac{R_0 \theta}{m_1 C_1 P} + c_{v1} \ln R_1 \theta$$

und diese Formel wird durch 6 und 3b) übergeführt in

$$13) \quad s_1 = [s_{01} + c_{p1} \ln R_1] + c_{p1} \ln \theta - R_1 \ln P - R_1 \ln C_1 \\ = s_{01} + c_{p1} \ln R_1 \theta - R_1 \ln P - R_1 \ln C_1.$$

Ein Mol des ersten Bestandteils besitzt demnach die Entropie

$$13b) \quad m_1 s_1 = [m_1 s_{01} + m_1 c_{p1} \ln R_1] + m_1 c_{p1} \ln \theta - R_0 \ln P - R_0 \ln C_1 \\ = m_1 s_{01} + m_1 c_{p1} \ln R_1 \theta - R_0 \ln P - R_0 \ln C_1.$$

Der in Klammer stehende Ausdruck kann auch als neue Konstante angesehen werden, wie die früher eingeführte Grösse s_0 . P₅

Aus 2b) und 11) folgt ferner

$$14) \quad s_1 = s_{01} + R_1 \ln \frac{V}{M_1} + c_{v1} \ln R_1 \theta \\ = s_{01} + R_1 \ln V + c_{v1} \ln R_1 \theta - R_1 \ln M_1$$

$$14b) \quad m_1 s_1 = m_1 s_{01} + R_0 \ln V + m_1 c_{v1} \ln R_1 \theta - R_0 \ln M_1.$$

¹⁾ Planck, Wied. Ann. 32; 1887. und in der S. 7 angeführten Schrift.

In allen Fällen, in denen die Entropie des ganzen Systems die Summe der Entropien seiner Bestandteile ist, erhält man aus 13b) für die Gesamtentropie unter Berücksichtigung von 9)

$$S = S_0 + [n_1 m_1 c_{p1} + n_2 m_2 c_{p2} + \dots] \theta \\ - R_0 [n_1 l p_1 + n_2 l p_2 + \dots]$$

15) $S = S_0 + c_p l \theta - R_0 l (p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots),$

wobei S_0 und c_p leicht zu deutende Konstanten darstellen. Selbstverständlich darf aber die Summe der Entropien aller Bestandteile nur dann als Gesamtentropie angesprochen werden, wenn die Mischung selbst ein umkehrbarer Prozess ist. Im denkbar einfachsten Falle der Anwendung, nämlich wenn alle Bestandteile gleichartig und in gleicher Menge vorhanden sind, führt 15) zu vollem Widerspruch gegen 2c), wie Gibbs bemerkt und Carl Neumann¹⁾ neuerdings erörtert hat.

Setzt man, k Bestandteile annehmend, $n_1 = n_2 = \dots = \frac{1}{k} N$, so ist

nach 9) $p_1 = p_2 = \dots = \frac{1}{k} P$, und man erhält aus 15)

$$S = S_0 + c_p l \theta - R_0 N l \frac{P}{k}$$

während nach 2c) die Beziehung besteht

$$S = S_0 + c_p l \theta - R_0 N l P.$$

Man sieht hieraus, dass die Auffassung, jeder der gleichartigen Bestandteile erfülle das ganze Volum V mit einem Teildruck $P:k$, eine Auffassung, die an sich schon gekünstelt erscheint, schlechterdings unzulässig ist; in der That ist die in solcher Weise als Spezialfall der Mischung ungleichartiger Bestandteile gedachte Mischung gleichartiger Gase kein umkehrbarer Vorgang, so dass nicht erwartet werden kann, dass die Summe der Entropien bei der Mischung erhalten bleibt. Denkt man sich dagegen die Mischung gleichartiger Bestandteile in gewöhnlicher Weise, so dass alle Teile unter dem gemeinsamen Druck P stehen, und jeder den k -ten Teil des Volums V erfüllt, so ist sie ein umkehrbarer Prozess.

Beziehungen zwischen Wärme und Volumenergie.

Das mathematische Hauptergebnis der auf S. 24 begonnenen Untersuchung ist eine tiefer gehende Ausdrucksweise für die Gleichung des Energieprinzips

¹⁾ Lpz. Ber. 1891.

$$1) \quad dE = dQ + dA.$$

Die Gleichung sagt aus, dass, wenn ein Körper während des Zeitdifferentials dt nur (positive oder negative) Wärme- und Arbeitszuführungen dQ bez. dA erfährt, durch die Summe derselben die gleichzeitige Zunahme der Eigenenergie angegeben wird. Erfolgt die Arbeit dA nur in der Form, dass der Körper sein Volum V unter dem Einflusse äusseren Druckes p ändert, so ist

$$2) \quad dA = -p dV.$$

Wir wissen aber aus den vorhergehenden Abschnitten ferner, dass

$$3) \quad dQ \leq \theta dS$$

ist, wenn θ die absolute Temperatur des Körpers, S seine Entropie bedeutet, und wir wissen, dass S eine Funktion ist, die dem Körper ebenso zukommt, wie sein Volum, eine Funktion, die für Gase bekannt ist.

Nach diesen Ergebnissen stellt sich das Energieprinzip in der Form dar

$$4) \quad dE \leq \theta dS - p dV.$$

Wichtig ist es, sich klar zu halten, dass hierin dE , dS und dV sehr mannigfaltige Veränderungen bezeichnen, nämlich alle unendlich kleinen Veränderungen, die möglich sind unter der Bedingung, dass nur Ab- und Zugänge von Wärme und von Volumenergie stattfinden.

Man könnte z. B. S , V und E als rechtwinklige räumliche Koordinaten ansehen und so alle Zustände, die bei umkehrbaren Änderungen vorkommen können, also der Gleichung

$$5) \quad dE = \theta dS - p dV$$

entsprechen, durch die Punkte einer Fläche veranschaulichen, deren Tangentialebene in bekannter Weise in jedem durch die Koordinaten S , V und E gegebenen Punkte durch θ und p bestimmt ist. Bei dieser Auffassung sieht man leicht ein, dass von jedem Zustande aus viele Zustandsänderungen möglich sind, z. B. eine, bei der $dS = 0$, aber dV nicht Null ist, eine, bei der $dS = dV$ ist u. s. f.

So besagt u. a. Gleichung 4), dass bei keiner Änderung, bei der Volum und Eigenenergie ungeändert bleiben, die Entropie abnehmen kann, denn aus $dE = 0$, $dV = 0$ folgt $0 \leq dS$.

Ferner folgt aus Gleichung 4), dass, wenn Entropie und Volum unverändert erhalten bleiben, die Eigenenergie nicht steigen kann, $dE \leq 0$ ist.

Diesen Sätzen, welche die Fälle unveränderlichen Volums betreffen, schliessen sich weitere an, die für unveränderliche Tempera-

tur oder unveränderlichen Druck gelten. Man erhält sie durch folgende Umformungen der Gleichung 4):

$$\begin{aligned} dE &\leq d(\theta S) - Sd\theta - p dV \\ 6) \quad d(E - \theta S) &\leq -Sd\theta - p dV \\ dE &\leq d(\theta S) - d(pV) - Sd\theta + V dp \\ 7) \quad d(E - \theta S + pV) &\leq -Sd\theta + V dp. \end{aligned}$$

Die Funktion $E + pV$, die ausser den angegebenen auch noch in dieser Weise gebildet werden kann, wurde bereits auf S. 17 eingeführt.

Gleichung 6) besagt, dass bei isothermen Vorgängen, bei denen sich auch das Volum nicht verändert, die Funktion $E - \theta S$ nicht steigen kann, während nach Gleichung 7) isotherme Vorgänge, bei denen der Druck erhalten bleibt, eine andere Funktion $E - \theta S + pV$ nicht steigen lassen. Die Funktion $E - \theta S$ wird als thermodynamisches Potential bei konstantem Volum oder auch als die bei Unveränderlichkeit der Temperatur noch freie Energie bezeichnet. Entsprechend heisst $E - \theta S + pV$ das thermodynamische Potential bei konstantem Druck oder die bei Unveränderlichkeit der Temperatur und des Druckes noch freie Energie. Die Nützlichkeit dieser Funktionen für die mathematische Untersuchung chemischer Vorgänge geht vor allem aus den zahlreichen sorgfältigen Untersuchungen Duhem's¹⁾ hervor.

Das von Berthelot²⁾ verfochtene sogenannte „dritte Prinzip der Thermochemie“ (die beiden andern drücken das Energiegesetz aus), nach welchem eine chemische Reaktion zur Bildung des Systems von Stoffen strebt, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird, ist theoretisch nicht begründet (und hat sich auch praktisch nicht wertvoll erwiesen). Die eben abgeleiteten Sätze müssen an seine Stelle treten, insbesondere der ihm am nächsten kommende Satz von der Entropie $dS \geq 0$. Dieser Satz ist aber in bahnbrechender Weise von Horstmann auf chemische Vorgänge angewendet worden.

Wir werden Gleichung 4) bereits von Seite 48 an auf den Fall anwenden, dass der betrachtete Stoff in zwei verschiedenen Zuständen vorhanden ist und die in dem einen der Zustände befindliche Stoffmenge sich zu Gunsten der im andern Zustande befindlichen vermindern kann und umgekehrt. Beispielsweise wird Formel 4) auf eine Mischung von Wasser und Eis angewendet werden, nämlich die Energieänderung ausdrücken, die bei Übergang einer kleinen Wasser-

¹⁾ Duhem, Le potentiel thermodynamique. Paris 1886. und seitdem, ausser zahlreichen Veröffentlichungen in Zeitschriften, besonders Travaux et mémoires des facultés de Lille I 5, III 11, 12, 13.

²⁾ Berthelot, Essai de mécanique chimique. Paris 1879.

menge in den festen Zustand oder umgekehrt beim Schmelzen einer kleinen Eismenge eintritt. Da empfiehlt es sich denn, schon jetzt die für das System beider in Austausch stehenden Zustände gültige Formel 4) aus den für die beiden einzelnen Bestandteile gültigen Gleichungen herzuleiten.

Wir führen dabei den von Gibbs herrührenden Namen Phasen für die soeben als verschiedene Zustände eines Stoffes bezeichneten Körper ein. Die einzelnen homogenen Körper irgend eines Systems sollen Phasen heissen, insofern zu deren möglichen Veränderungen auch Stoffaustausch gehört, oder insofern auf Grösse und Gestalt dieser Körper, also auf die Dinge, an die man beim Begriff Körper zunächst zu denken gewöhnt ist, keine Rücksicht genommen wird. Nach dieser Bezeichnungsweise sind Wasser und Eis als zwei Phasen desselben Stoffes zu betrachten. Demgemäss werden wir je zwei Körper als Phasen ein und desselben Stoffes bezeichnen, wenn zu deren möglichen Veränderungen auch Massenzunahmen gehören, deren Summe Null ist, dergestalt, dass der eine so viel aufnimmt, als der andere abgibt. Darnach sind Aggregatzustände, Dissociationszustände, allotrope Modifikationen, Isomere als Phasen ein und desselben Stoffes anzusehen.

Mögen nun die Eigenenergien der beiden Phasen eines und desselben Stoffes, für deren Veränderungen wir einzeln die Gleichungen aufstellen wollen, E_1 und E_2 heissen, die Entropien S_1 und S_2 , die Volume V_1 und V_2 , die Massen M_1 und M_2 , die Temperaturen θ_1 und θ_2 , die Drucke p_1 und p_2 ¹⁾. Jede der Phasen, z. B. Wasser oder Eis, ist ein Körper, der Wärmeenergie θdS und Volumenergie $-p dV$ aufnehmen und abgeben kann, aber jeder ist noch einer anderen Veränderung fähig. Seine Energie kann dadurch zunehmen, dass der Körper an Masse zunimmt. Andere Energieänderungen, z. B. elektrische, sollen hier nicht in Betracht gezogen werden. Dann ist anzusetzen

$$\begin{aligned} 8) \quad dE_1 &\leq \theta_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \Pi_1 dM_1, \\ dE_2 &\leq \theta_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \Pi_2 dM_2, \end{aligned}$$

wobei $\Pi_1 = \frac{\partial E_1}{\partial M_1}$ die Energiezunahme bezeichnet, die durch umkehr-

bare Aufnahme der Masseneinheit herbeigeführt würde, wenn diese ohne Änderung der Wärme- und Volumenergie stattfände. Diese Gleichungen würden auch gelten, wenn die beiden Phasen von einander getrennt wären, so dass zwischen ihnen kein Energieaustausch stattfinden könnte. Wir wollen aber jetzt unsere Aufmerksamkeit gerade

¹⁾ Die eingeführten Grössen sind nicht völlig unabhängig von einander, z. B. giebt das spezifische Gewicht eine Beziehung zwischen M , V , θ und p .

auf die Veränderungen richten, die durch Energieaustausch zwischen beiden Phasen eintreten. Unter allen möglichen Veränderungen, für welche obige Gleichungen gelten, sind ja auch solche, bei welchen keine Energiezufuhr von aussen und keine Energieabgabe nach aussen statthat, also nur innere Energieänderungen auftreten, oder das System sich als isoliert verhält, wie im Falle des Gleichgewichts. Für solche Systeme besteht die Bedingung

$$9) \quad dE_1 + dE_2 = 0, \quad dE_2 = -dE_1,$$

welche aussagt, dass der Bestand des Systems an Energie keine Veränderung erleiden kann. Nur Verschiebungen dieses Bestandes von der einen auf die andere Phase sind dann noch möglich. Weiter muss für die gedachten inneren Veränderungen die Bedingung

$$10) \quad dM_1 + dM_2 = 0, \quad dM_2 = -dM_1$$

bestehen, welche aussagt, dass der Bestand des Systems an Masse unveränderlich ist. Ferner ist einleuchtend, dass

$$11) \quad dV_1 + dV_2 = 0, \quad dV_2 = -dV_1$$

bleiben muss, denn eine Veränderung des vom System erfüllten Volums ist unmöglich ohne Aufnahme oder Abgabe von Volumenergie, die ja ausgeschlossen sein sollte. In entsprechender Weise folgt endlich, wenn aller Wärmeaustausch zwischen beiden Phasen umkehrbar erfolgt,

$$12) \quad dS_1 + dS_2 = 0, \quad dS_2 = -dS_1,$$

weil umkehrbare Entropieänderung des Systems gleichbedeutend ist mit Wärmeaufnahme oder -abgabe. Unserer Erfahrung gemäss ist aber umkehrbarer Wärmeaustausch im System nur möglich, wenn sich Temperatur und Druck ausgeglichen haben. Die durch Addition aus den Gleichungen 8) folgende Beziehung

$$13) \quad 0 \leq (\theta_1 - \theta_2) dS_1 - (p_1 - p_2) dV_1 + (\Pi_1 - \Pi_2) dM_1.$$

zeigt nun, dass wenn Druck- und Temperatenausgleichung im System erfolgt, also

$$14) \quad \theta_1 = \theta_2, \quad p_1 = p_2$$

geworden ist, alle dann überhaupt noch möglichen Veränderungen der Bedingung unterliegen

$$15) \quad 0 \leq 0 \cdot dS_1 - 0 \cdot dV_1 + (\Pi_1 - \Pi_2) dM_1.$$

Da nun zu den möglichen Veränderungen des Systems sowohl Zunahme als Abnahme der Masse einer Phase gehört, so kann $dM_1 \geq 0$ sein; deshalb folgt aus 15) die Gleichung

$$16) \quad \Pi_1 = \Pi_2.$$

Eine Ausnahme erleidet dieser Schluss nur dann, wenn man unseren Betrachtungen auch den Fall unterordnet, dass eine der beiden Phasen, z. B. die mit 1 indizierte, nicht vorhanden, ihr Auftreten aber möglich ist. Dann ist für sie nur eine Massenzunahme möglich, $dM_1 > 0$, und aus Gleichung 15) folgt

$$16b) \quad \Pi_1 \geq \Pi_2.$$

Die Funktion Π , deren absolutes Mass nach Gleichung 8) ein Geschwindigkeitsquadrat (cm:sec)² ist, erlangt hierdurch eine weittragende Bedeutung; sie ist von Gibbs eingeführt und als Potential des betreffenden Stoffes bezeichnet worden. Da später das Wort Potential auch für andere Begriffe in die physikalische Chemie eingeführt worden ist (vergl. S. 44), so werde ich Π als chemische Intensität¹⁾ des betrachteten Stoffes bezeichnen, mit Rücksicht auf die in den obigen Entwicklungen hervortretende Analogie der Grösse Π mit p und θ . (Wie Druck und Temperatur, so gleichen sich auch die chemischen Intensitäten der in Berührung stehenden Phasen desselben Stoffes aus. *staud Ebdem*

Unser Ergebnis lässt sich nun so ausdrücken. Wenn nach Eintritt des Temperatur- und Druckgleichgewichts in einem aus zwei Phasen desselben Stoffes bestehenden isolierten System noch Änderungen (der Temperatur, des Druckes u. s. w.) möglich sind, bei denen die eine oder andere der Phasen zunimmt, so haben beide Phasen gleiche chemische Intensität; ist aber nur eine der Phasen vorhanden, so kann die andere nur auftreten, wenn sie kleinere chemische Intensität hat. *P. 5*

Zum Schlusse ist es leicht, von den Gleichungen 8) zu der Gleichung 4), die für das System als Ganzes gilt, zu gelangen. Gleichung 4) gilt nämlich für die Änderungen des Systems, die in Änderung der gesamten Wärme- und Volumenergie bestehen. Ausgeschlossen sind Aufnahme und Abgabe von Massen, also ist

$$17) \quad dM_1 + dM_2 = 0.$$

Die im System möglichen Massenaustausche seien umkehrbar: *x.*

$$18) \quad \Pi_1 = \Pi_2.$$

Temperatur und Druck seien ebenfalls ausgeglichen:

$$19) \quad \theta_1 = \theta_2 = \theta, \quad p_1 = p_2 = p.$$

Dann folgt durch Addition der Gleichungen 8):

$$20) \quad dE \leq \theta dS - p dV,$$

¹⁾ Die Bezeichnung ist als eine provisorische anzusehen. Bei weiterer mathematischer Klärung der chemischen Begriffe wird Π zweifellos sein Anrecht auf den alten Namen Affinität mit Erfolg geltend machen.

wobei E , S , V Energie, Entropie und Volum des ganzen Systems bezeichnen und das untere Zeichen gilt, wenn auch die gesamte Wärme- und Volumenergie nur umkehrbare Veränderungen erleidet.

Isotherme Änderungen in einem System zweier Phasen
desselben Stoffes.

Wir stellen uns die Aufgabe, die Wärme zu ermitteln, welche nötig ist, um eine Phase in eine andere desselben Stoffes, die mit ihr in Berührung steht, überzuführen, wenn sich während des Überganges weder die Temperatur noch der Druck ändert und ausserdem der Übergang umkehrbar verläuft. Umkehrbar werden wir den Übergang dann nennen, wenn Zuführung einer gegebenen Wärmemenge eine ebenso grosse Menge der Phase 1 in 2 überführt, als durch Entziehung derselben Wärme von der Phase 2 in 1 umgeformt wird.

Um die Unveränderlichkeit der Temperatur auf einfache Weise analytisch zum Ausdruck bringen zu können, wenden wir die mit 6) auf S. 44 bezeichnete Umformung der Energiegleichung an, weil darin das Differential der Temperatur auftritt. Wir haben also, indem wir uns auf umkehrbare Änderungen beschränken

$$1) \quad -d(E - \theta S) = Sd\theta + p dV.$$

Betrachten wir jetzt θ und V als die unabhängigen Veränderlichen, von denen alle übrigen in der Gleichung auftretenden Funktionen abhängen, etwa wieder (vergl. S. 44) als rechtwinklige Koordinaten eines Punktes in der Ebene, so dass die Werte des thermodynamischen Potentials $(E - \theta S)$ durch die Punkte einer krummen Fläche veranschaulicht werden. Dann sind S und p die negativen partiellen Differentialquotienten dieser Funktion nach θ bez. V , folglich

$$2) \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial \theta}.$$

Nun können wir die Wärme dQ berechnen, die bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung zur Eigenenergie des betrachteten Systems hinzutritt. Ändern sich θ und V um unendlich kleine Zuwächse, so ändert sich nach den früher eingeführten Bezeichnungen die Eigenenergie E um

$$3) \quad dE = \theta dS - p dV = dQ + dA,$$

und es ist die als Wärme auftretende Energie

$$4) \quad dQ = \theta dS = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial S}{\partial V} dV \right),$$

also, wenn der Zugang isotherm erfolgt, d. h. $d\theta = 0$ ist,

$$5) \quad dQ = \theta dS = \theta \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

oder nach 2)

$$6) \quad dQ = \theta dS = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} dV.$$

Da nun vorausgesetzt war, dass sich während des Übergangs der Druck nicht ändert, etwa der ganze Vorgang unter Atmosphärendruck verläuft, so ist p nicht von V abhängig; wie viel Wärme auch isotherm zugeführt, wie viel von der einen Phase auch in die andere übergeführt werden möge, der Druck bleibt der gleiche. Wohl aber kann der Druck von der Temperatur abhängig, d. h. eine isotherme Änderung bei anderer Temperatur nur möglich sein, wenn auch der Druck verändert worden ist.

Nach diesen Erwägungen kann man von unendlich kleinen Änderungen des Volums und der Wärme sofort zu endlichen übergehen:

$$7) \quad \Delta Q = \theta \cdot \frac{\partial p}{\partial \theta} \cdot \Delta V;$$

d. h. um eine Volumzunahme ΔV eines Systems von zwei Phasen derselben Substanz durch umkehrbare Überführung der einen Phase in die andere bei konstantem Druck und konstanter Temperatur hervorzubringen, muss man dem System eine Wärmemenge ΔQ zuführen, die der hervorgebrachten Volumänderung, sowie der absoluten Temperatur θ des Übergangs proportional ist, ausserdem aber noch einer Grösse $\frac{\partial p}{\partial \theta}$, die vom Einfluss des Druckes p auf die Temperatur θ des Übergangs abhängt.

Der Satz ist im wesentlichen von Clapeyron 1834 aufgestellt worden und darf wohl als das wichtigste Ergebnis bezeichnet werden, das die mechanische Wärmetheorie in ihrer älteren Entwicklung geliefert hat.

Die während der Volumzunahme ΔV eintretende Zunahme der Eigenenergie folgt aus 3) und 7) gleich

$$(8) \quad \Delta E = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \Delta V - p \Delta V = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{p}{\theta} \right) \cdot \Delta V$$

Entscheidend für die Kenntnis der Wärmemenge ΔQ ist die Grösse $\frac{\partial p}{\partial \theta}$, ein Differentialquotient, den man sich veranschaulicht, indem man p als Funktion von θ graphisch darstellt. Man übersieht so, wie jeder Temperatur θ ein Wert jenes Differentialquotienten zu-

gehört. Die Kurve, die den Zusammenhang zwischen p und θ graphisch darstellt, nennt man die Spannungskurve des Systems der beiden betrachteten Phasen.

Aggregatsänderungen.

Das Schmelzen des Eises bez. das Erstarren des Wassers stellt einen umkehrbaren Vorgang dar, auf den sich unsere allgemeinen Betrachtungen anwenden lassen. Da Eis beim Schmelzen an spezifischem Gewicht zu-, also an spezifischem Volum abnimmt, so haben ΔQ und ΔV in diesem Falle verschiedenes Vorzeichen, daher ist $\frac{\partial p}{\partial \theta}$ negativ, der Schmelzpunkt des Eises sinkt bei wachsendem Drucke. Dass diese Folgerung aus den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie bereits von J. Thomson 1850 gezogen und von W. Thomson und Späteren experimentell bestätigt worden ist, darf hier als bekannt vorausgesetzt werden. Nur um zu zeigen, wie die Masseinheiten zu berücksichtigen sind, möge hier die Berechnung des Differentialquotienten $\frac{\partial p}{\partial \theta}$ ausgeführt werden. Die Seiten der Gleichung 7) stellen Energiewerte dar. Drückt man die Energie in $\text{g}^* \cdot \text{cm}$ aus, so wird die beim Schmelzen von 1 g Eis aufgenommene Wärmeenergie, 79,87 cal., dargestellt durch

$$\Delta Q = 79,87 \cdot 43250 \cdot \text{g}^* \cdot \text{cm}.$$

Das spezifische Gewicht des Eises ist 0,918, das spezifische Volum daher 1,09, während das spezifische Volum des Wassers bei 0° erst in der vierten Dezimalstelle von 1 abweicht. Daher ist $\Delta V = -0,09 \text{ cm}^3$ einzusetzen. Somit folgt

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{79,87 \cdot 43250}{273 \cdot (-0,09)} = -140000 \frac{\text{g}^*}{\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}}.$$

Wenn der Druck um $140 \text{ kg}^* \cdot \text{cm}^2$ steigt, erniedrigt sich der Schmelzpunkt um 1° , oder 1 Atmosphäre Druckerhöhung erniedrigt die Schmelztemperatur um $0,0074^\circ \text{C}$.

Aus den Lösungswärmen für 1 g der festen und der flüssigen Essigsäure, $-40,84$ und $5,58 \text{ cal.}$, findet sich die Schmelzwärme $46,42 \text{ cal.}$ Die Volumzunahme beim Schmelzen eines Gramms ergab sich gleich $0,1595 \text{ cm}^3$, also ist (Visser)

$$\frac{\Delta V}{\Delta Q} = 0,003436 \frac{\text{cm}^3}{\text{cal.}} = \frac{0,003436 \text{ cm}^3}{43250 \text{ g}^*}$$

Da der Schmelzpunkt bei $16,6^\circ \text{C}$. liegt, so berechnet sich

$$\frac{\partial \theta}{\partial p} = \frac{(273 + 16,6) 0,003436}{43250} 1033,3 = 0,0238 \frac{^\circ\text{C.}}{\text{Atmosph.}}$$

während die Beobachtung eine Temperatursteigerung um $0,02435^{\circ}\text{C}$. bei 1 Atmosphäre Druckzunahme ergab.

Das Verdampfen unterliegt als umkehrbarer isothermer Vorgang ebenfalls den oben durchgeführten Betrachtungen. Da die zu verschiedenen Siedetemperaturen gehörigen Spannungen sich gut beobachten lassen, also p als Funktion von θ experimentell feststellbar ist, so wird die Formel 7) wertvoll zur Bestimmung der beim Verdampfen eintretenden Zunahme des spezifischen Volums.

Nach Zeuner's aus den Regnault'schen Beobachtungen hergeleiteten Tafeln hat z. B. für Wasser bei $\theta = 100^{\circ}\text{C}$. oder $\theta = 373^{\circ}$ die Funktion $\frac{\partial p}{\partial \theta}$ den in cm Quecksilbersäule ausgedrückten Wert 2,72, also

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = 2,72 \cdot 13,6 \frac{\text{g}^*}{\text{cm}^3 \cdot ^{\circ}\text{C}}.$$

Da ferner die Verdampfungswärme von 1 g Wasser bei 100° nach Regnault 536,5 cal. beträgt, so folgt mit Joule's Wärmeäquivalent

$$\Delta V = \frac{536,5 \cdot 42400}{373 \cdot 2,72 \cdot 13,6} = 1649 \text{ cm}^3.$$

Diese Rechnung ist in den Zeuner'schen Tafeln für Wasser von -20° bis 200° Siedetemperatur, sowie für eine Reihe anderer von Regnault untersuchter Flüssigkeiten durchgeführt. Würde man das spezifische Volum des Wasserdampfs bei 100° unter der Voraussetzung berechnen, er folge dem Mariotte-GayLussacschen Gesetze, so fände man dafür (vergl. S. 15) 1701 ccm:g .

Auch der unmittelbare Übergang aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand, die Sublimation, unterliegt der Formel 7). Unterscheidet man die drei Aggregatzustände durch die Indices 1, 2 und 3 und die Übergänge zwischen ihnen durch Doppelindices, so gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} 9) \quad \Delta Q_{12} &= \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{12} \cdot \Delta V_{12}, & \Delta Q_{23} &= \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{23} \cdot \Delta V_{23}, \\ \Delta Q_{31} &= \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{31} \cdot \Delta V_{31}, \end{aligned}$$

wenn bei ein und derselben Temperatur θ alle drei Übergänge umkehrbar und unter konstantem Druck eintreten können. Nun folgt aus dem Energiegesetze

$$\Delta Q_{12} + \Delta Q_{23} = \Delta Q_{13}$$

oder

$$10) \quad \Delta Q_{12} + \Delta Q_{23} + \Delta Q_{31} = 0.$$

Für die Volumänderungen gilt ebenso, wie leicht ersichtlich,

$$11) \quad \Delta V_{12} + \Delta V_{23} + \Delta V_{31} = 0.$$

Setzt man die Werte 9) in 10) ein, so erhält man

$$12) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{12} \Delta V_{12} + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{23} \Delta V_{23} + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{31} \Delta V_{31} = 0.$$

Aus 11) und 12) folgt in bekannter Weise

$$13) \quad \Delta V_{12} : \Delta V_{23} : \Delta V_{31} \\ = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{23} - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{31} : \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{31} - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{12} : \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{12} - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{23}.$$

Da $\frac{\partial p}{\partial \theta}$ die Tangente des Winkels bedeutet, den die Spannungskurve im betrachteten Punkte mit der θ -Achse einschliesst und als (negatives) Gefälle der Spannungskurve bezeichnet werden kann, so ist durch 13) ausgesprochen, dass, wenn sich drei Spannungskurven in einem Punkte (θ, p) treffen, die bei Überschreitung einer solchen Kurve eintretende Zunahme des spezifischen Volums proportional dem Gefällsunterschiede der beiden andern Kurven ist.

Bei allen Stoffen ist ΔV_{12} , die Volumzunahme beim Schmelzen klein, gewöhnlich sehr klein gegen die Volumzunahme beim Verdampfen und Sublimieren, daher schneiden sich die den letzteren Übergängen entsprechenden Spannungskurven unter einem kleinen Winkel. Beim Wasser, bei welchem ΔV_{12} negativ ist, ist die Sublimationskurve im Schmelzpunkte steiler als die Verdampfungskurve.

Nach Dieterici's Angaben ist für Wasser von 0° C. oder 273° absoluter Temperatur

$$\Delta Q_{23} = 596,8, \Delta Q_{12} = 79,87 \text{ cal.}, \text{ also } \Delta Q_{13} = 676,67.$$

Daraus folgt, wie oben, wenn der Druck nach mm Quecksilbersäule gemessen wird,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{23} = 0,3398, \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{13} = 0,3852$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{23} = 0,4619 \frac{g^*}{\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C.}}, \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{13} = 0,5238 \frac{g^*}{\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C.}}.$$

Dabei ist das spezifische Volum des Wasserdampfes von 0° zu $204\,680 \text{ cm}^3 : g$ gerechnet (und das Wärmeäquivalent $432,5$ gesetzt). ΔV_{12} ist kleiner als das $2 \cdot 10^{-6}$ -fache von ΔV_{13} , daher $\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_{12}$ bei der graphischen Darstellung von ∞ nicht unterschieden ist. Die Figur 5

giebt ein ungefähres Bild dieser Verhältnisse. Die dargestellten Kurven, die sich im Schmelzpunkte $\theta = 273^\circ$, $p = 4,62$ mm Quecksilbersäule $= 6,28 \text{ g}^*:\text{cm}^2$ schneiden, stellen die Spannungs- oder Grenzkurven der drei Aggregatsänderungen dar. In diesen Kurven wird die Funktion V von θ und p (ebenso wie die Eigenenergie und andere Grössen) unstetig; würde man zu den einzelnen Punkten der Ebene (θ , p) die zugehörigen Werte von V als Lote zur Ebene auftragen, so würde man eine Fläche erhalten, die aus drei, die dargestellten drei Felder überdeckenden, nicht untereinander zusammenhängenden Blättern besteht; sie entsprechen dem festen, flüssigen und dampfförmigen Zustande (E , W , D) des Wassers.

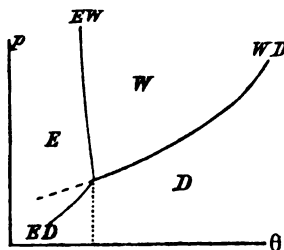


Fig. 5.

Die bekannte Erscheinung der Überkaltung des Wassers, wonach der flüssige Zustand auch unter 273° absoluter Temperatur besteht, dann aber nicht mehr umkehrbar in den festen übergeführt werden kann, macht darauf aufmerksam, dass unsere Ergebnisse nur soweit beansprucht werden dürfen, als umkehrbare Aggregatsänderungen vorliegen. Nach Formel 16b) auf S. 47 kann aber wenigstens aus der Thatsache des Überschmelzens geschlossen werden, dass die chemische Intensität des entstehenden Eises nicht kleiner ist als die des Wassers, aus dem es entsteht.

Konzentrierte Lösungen unterliegen der Gleichung 7) nicht nur hinsichtlich des Verdampfens und Gefrierens, sondern auch hinsichtlich des Auskrystallisierens, sofern es wie jene Aggregatsänderungen ein umkehrbarer isothermer Vorgang ist.

Allotrope Veränderungen.

Der Übergang aus einem allotropen Zustand in den andern findet in manchen Fällen umkehrbar und isotherm statt, ebenso wie der Übergang zwischen zwei Aggregatzuständen. Derartige Übergänge sind als enantiotrop bezeichnet worden (O. Lehmann) im Gegensatz zu den monotropen, die nur in einem, nicht auch im umgekehrten Sinne stattfinden können, wie z. B. die explosiv verlaufenden Übergänge.

Der Übergang des rhombischen in den monoklinen Schwefel findet bei $95,6^\circ \text{C}$. umkehrbar statt: Wärmezufuhr vermehrt die monokline, Wärmeentziehung die rhombische Modifikation. Hier ist also ein Fall, auf den sich Formel 7) anwenden lässt; sie ist von van't Hoff¹⁾ an Beobachtungen von Reicher geprüft worden. Nach diesen Beob-

¹⁾ van't Hoff, Études de dynamique chimique. Amsterdam, 1884.

achtungen ist $\Delta Q = 2,520 \text{ Cal.}$, $\Delta V = 0,014 \text{ ccm}$ für 1 g Schwefel, und es folgt

$$\frac{\partial \theta}{\partial p} = \frac{(273 + 95,6) \cdot 0,014}{2,520 \cdot 43250} = 0,000 \, 047 \frac{^{\circ}\text{C. cm}^3}{\text{g}^*},$$

d. h. die Temperatur des Übergangs steigt um $0,05^{\circ}$, wenn der Druck um eine Atmosphäre steigt, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Dissociation.

Die Verflüchtigung des Salmiaks muss, obschon sie ganz den Eindruck einer Aggregatsänderung macht, doch als teilweiser Zerfall der Verbindung NH_4Cl in NH_3 und HCl angesehen werden, weil das Molekulargewicht 53,5 des Salmiaks auf die Dampfdichte 1,85 führt, während bei Temperaturen von 350° an nahe 1 als Dampfdichte beobachtet wird. Vollständiger Zerfall des Salmiaks in NH_3 und HCl würde die Dampfdichte 0,92 fordern, der also die bei höheren Temperaturen beobachtete nahe liegt.

Einen solchen von der Temperatur abhängigen teilweisen Zerfall eines Stoffes bezeichnet man als Dissociation, wenn er, wie in unserm Beispiel, umkehrbar erfolgt. Seitdem 1857 Sainte-Claire Deville die Erscheinung am Wasserdampf (vergl. S. 18) entdeckte und ihre weittragende Bedeutung durchschaute, haben sich immer mehr, auch längst bekannte Vorgänge, wie der oben erwähnte, unter den dadurch gewonnenen Gesichtspunkt bringen lassen.

Die Dissociation ist wie ein der Verdampfung analoger Vorgang anzusehen; wie bei dieser stellt sich auch bei der Dissociation im geschlossenen Raume unter bestimmter Temperatur ein bestimmter Druck her. Vergrößert man dann den dem Stoffe gebotenen Raum, ohne die Temperatur zu ändern, so zerfällt mehr von der dissociierenden Substanz, vermindert man aber das Volum, so vereinigen sich die Dissociationsprodukte, dergestalt, dass immer jener bestimmte Druck, der zur herrschenden Temperatur gehörige Dissociationsdruck, gewahrt bleibt.

Z. B. ist für Salmiak die Dissociationsspannung (Horstmann)

bei 200° 260° 300° 360° C.

1,4 6,9 25,9 77,8 cm Quecksilbersäule,

es besteht also eine Kurve der Dissociationsspannung, wie es eine Dampfspannungskurve gibt, und die Verwendung von Formel 7) liegt auf der Hand.

Aus der zahlreichen Gruppe von Fällen, in denen Krystallwasserabgabe als Dissociationserscheinung anzusehen ist, sei hier noch die von G. Wiedemann festgestellte Abhängigkeit der Dissociationsspannung des Zinksulfats $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ von der Temperatur angemerkt:

Bei $\vartheta = 22^\circ \ 30^\circ \ 40^\circ \ 50^\circ \ 60^\circ \ 70^\circ \ 78^\circ,8 \ 88^\circ \text{ C.}$

ist $p = 1,97 \ 3,15 \ 5,49 \ 9,29 \ 14,88 \ 23,31 \ 33,78 \ 48,67 \text{ cm Quecks.}$

Die Umkehrbahrkeit der Erscheinung ist aber notwendige Bedingung für die Anwendung der Theorie. Dass Kalkspat von 450° C. an Kohlendioxyd abgibt, ist eine bekannte Dissociationserscheinung, deren Spannungskurve nach Le Chatelier folgendermassen verläuft:

Bei $\vartheta = 547^\circ \ 610^\circ \ 625^\circ \ 740^\circ \ 745^\circ \ 810^\circ \ 812^\circ \ 865^\circ$

ist $p = 27 \ 46 \ 56 \ 255 \ 289 \ 678 \ 753 \ 1333 \text{ mm Quecks.}$

Aber der chemisch analoge Zerfall des Mangankarbonats bei höheren Temperaturen gehört nicht hierher (Ostwald), weil das entstandene Oxydul das Kohlendioxyd nach der Formel $3\text{MnO} + \text{CO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ reduziert und somit der Vorgang nicht umkehrbar ist.

Besteht die Dissociation in der Entwicklung gasförmiger Bestandteile aus einem festen oder flüssigen Stoffe und ist ferner die Voraussetzung zulässig, dass die entwickelten Gase der Zustandsgleichung vollkommener Gase folgen, so lässt Gleichung 7) eine bemerkenswerte Umformung zu. Als Volumzunahme ΔV darf nämlich dann das Volum der entwickelten Gase angesehen werden, unter Vernachlässigung des Volums, das sie im festen oder flüssigen Zustand einnehmen. Da nun das Volum eines Mols vollkommenen Gases bei der absoluten Temperatur ϑ und dem Drucke p nach Gleichung 5) S. 15 gleich $R_0 \vartheta : p$ ist, so ergibt sich nach Gleichung 7) die Wärme Q_0 , die bei Bildung eines Mols Gas zugeführt werden muss

$$14) \quad Q_0 = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{R_0 \vartheta}{p} = R_0 \vartheta^2 \frac{\partial \ln p}{\partial \vartheta}$$

und nach Gleichung 8) die dabei eintretende Veränderung der Eigenenergie

$$15a) \quad E_0 = R_0 \vartheta^2 \frac{\partial \ln p}{\partial \vartheta} - R_0 \vartheta = R_0 \vartheta^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \ln \vartheta}{\partial \vartheta} \right) = R_0 \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \ln \left(\frac{p}{\vartheta} \right)$$

$$15b) \quad E_0 = - R_0 \vartheta^2 \frac{\partial \ln v}{\partial \vartheta}$$

Hierbei ist mit v das spezifische Volum des Gases bezeichnet und R_0 beträgt nahezu $2 \text{ cal.: } ^\circ\text{C.}$ (vergl. S. 15).

Horstmann hat die Formel 14) u. a. an der Absorption des Ammoniaks durch Chlorsilber geprüft. Die Verbindungen AgCl , $2 \text{ AgCl} \cdot 3 \text{ NH}_3$ und $\text{AgCl} \cdot 3 \text{ NH}_3$ verhalten sich gegen Ammoniak wie ein Stoff gegen seinen Dampf, indem bei Anwesenheit von Ammoniak neben Chlorsilber im geschlossenen Raume eine Ammoniakaufnahme stattfindet, bis der Druck einen bestimmten, von der Temperatur abhängigen Wert angenommen hat, bei 12° C. z. B. $3,2 \text{ cm Quecksilbersäule}$, dieser Druck sich dann aber, auch bei weiterer Zuführung von

Ammoniak unverändert erhält. Erst wenn soviel Ammoniak absorbiert ist, dass sich die Verbindung $2 \text{AgCl} \cdot 3 \text{NH}_3$ gebildet hat, erhöht fortgesetzte Ammoniakzuführung den Druck bis auf 52,0 cm Quecksilbersäule, und auf diesem Betrage erhält sich dann die Spannung, bis $\text{AgCl} \cdot 3 \text{NH}_3$ entstanden ist. Aus den Beobachtungen der Dissoziationsspannung für letztere Verbindung, nämlich

bei	8°	12°	16° C.
	43,2	52,0	65,3 cm Quecksilbersäule

folgt für 12° der Differentialquotient $\frac{\partial p}{\partial \theta} = 2,75.^1)$ Andererseits folgt aus der Beobachtung, dass zur Lostrennung einer Molekel NH_3 die Wärme $\Delta Q = 9500 \text{ cal.}$ nötig ist, nach Gleichung 14)

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{9500 \cdot 52,0}{2 \cdot 285^2} = 3,04 \text{ cm Quecksilbersäule.}$$

Dass die Übereinstimmung mangelhaft ist, wird teils in den Beobachtungsfehlern begründet sein, teils in der Benutzung der Gleichung 14) statt 7), d. h. in der Annahme, dass sich das entwickelte Ammoniak als vollkommenes Gas verhält.

Der durch die Formel 7) bez. 14) ausgesprochene Zusammenhang zwischen der Spannungskurve eines umkehrbaren chemischen Prozesses, der zur Durchführung dieses Prozesses nötigen Wärme und der dabei auftretenden Dichtigkeitsänderung erscheint geeignet, Schlüsse auf Erscheinungen, die bei sehr hohen oder sehr tiefen Temperaturen und Drucken stattfinden, auf eine theoretisch gesicherte Basis zu stellen und vorsichtiger zu gestalten, als es z. B. bei Betrachtungen über geologische und astrophysikalische Vorgänge gelegentlich geschehen ist. So braucht keineswegs immer Wärmezufuhr zur Bildung von Stoffen grösseren spezifischen Volums, also schliesslich zum Zerfall in gasförmige Stoffe zu führen. Denn nur, wenn p eine wachsende Funktion von θ ist, gehört zu positivem ΔQ auch positives ΔV . Vielleicht ist die Dissociationskurve des Cyans $\text{CN} \cdot \text{CN}$ und des Acetylens C_2H_2

¹⁾ Da es sich bei physikalisch-chemischen Rechnungen öfters um Ermittlungen von Differentialquotienten aus Tabellen handelt, so setze ich die bezügliche Formel hierher. Kennt man den Druck p von w zu w (im Beispiel 4 zu 4) Grad, also für θ , $\theta \pm w$, $\theta \pm 2w$ u. s. f. und sucht für θ den Differentialquotienten $\frac{\partial p}{\partial \theta}$, so bilde man die Tafeldifferenzen, dann die Differenzen dieser Differenzen u. s. f. und berechne endlich die arithmetischen Mittel der ersten, dritten, u. s. f. Differenzen, die der Stelle θ benachbart sind. Heissen diese Mittel $f'(\theta)$, $f''(\theta)$, u. s. f., so ist

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{1}{w} \left\{ f'(\theta) - \frac{1}{6} f'''(\theta) + \frac{1}{30} f^{(5)}(\theta) - \dots \right\}$$

teils aufsteigend, teils fallend (Ostwald). Während nämlich beide Substanzen sich bei Rotglut nicht beständig erweisen, bildet sich jene im Hohofen, diese im elektrischen Flammenbogen. Es kann also keineswegs behauptet werden, dass auf der Sonne alle Stoffe in ihre Elemente aufgelöst sind; das wird nur von denen gelten, deren Dissociationsspannung auch bei den höchsten Temperaturen mit der Temperatur wächst.

Lösungs- und Verdünnungswärme.

Die Gleichung 15a) S. 55 gestattet noch eine Anwendung, die zu einem von Kirchhoff hergeleiteten Satze führt, der berühmt ist, als die erste Anwendung thermodynamischer Grundsätze auf chemische Vorgänge.

Um ein Mol reines Wasser zu verdampfen, braucht man, wenn bei der Verdampfungstemperatur θ die Dampfspannung P_0 herrscht, nach der angegebenen Formel die Energiemenge

$$E_0 = R_0 \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \left(\frac{P_0}{\theta} \right).$$

Um ein Mol Wasser aus einer Salzlösung zu verdampfen, braucht man, wenn zur Temperatur θ bei dieser Lösung die (kleinere) Spannung P gehört, eine andere Energiemenge

$$E = R_0 \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \left(\frac{P}{\theta} \right).$$

Da nun in beiden Fällen ein Mol reiner Wasserdampf gewonnen wird — wir setzen also voraus, dass der gelöste Stoff nicht merklich flüchtig ist —, so misst $E - E_0$ den Energieunterschied eines Mols reinen Wassers gegen 18 Gramm der Lösung. Heisst $d\epsilon$ die Energiemenge, die man 18 Gramm der Salzlösung bei Zusatz einer Wassermenge von dN Molen gleichzeitig zuführen muss, wenn die Temperatur θ erhalten bleiben soll, so wird

$$d\epsilon + E dN = E_0 dN$$

sein müssen, denn beide Seiten dieser Gleichung stellen den Energieunterschied der flüssigen und dampfförmigen Wassermenge dN dar. Die negative Verdünnungswärme $d\epsilon$ für die Menge dN folgt daher

$$d\epsilon = - R_0 \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \frac{P}{P_0} \cdot dN = - R \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln \frac{P}{P_0} \cdot dM$$

wobei $M = Nm$ die nach Gramm gemessene Wassermenge, R die spezifische Gaskonstante des Wassers darstellt. Da bei hochverdünnten Lösungen $d\epsilon = 0$ ist, so ist bei diesen das Druckverhältnis $P:P_0$ unabhängig von der Temperatur.

Die Formel ist von Kirchhoff 1858¹⁾ an den Beobachtungen Regnault's über die Dampfspannungen verschiedener Mischungen der Schwefelsäure mit Wasser und den Beobachtungen J. Thomsen's über die Verdampfungswärmen dieser Gemische, vergl. S. 5, geprüft worden und hat sich dabei in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung gezeigt. Vergl. jedoch Zeuner, Techn. Thermodynamik II S. 38.

Beziehungen zwischen Wärme und elektrischer Energie.

Die Gleichung $dE = dQ + dA$, welche die Änderung der Eigenenergie E darstellt, die bei Aufnahme der Wärme dQ und der Volumenergie dA stattfindet, gilt nach dem Energieprinzip auch dann noch, wenn dA irgend eine andere Energieform bedeutet, und alle in den früheren Abschnitten gezogenen Folgerungen gelten noch, wenn diese andere Energieform in einer zur Darstellung — $p dV$ der Volumenergie entsprechenden Weise in Ansatz gebracht werden kann. Die als Energetik bezeichnete Anschauungsweise der Naturvorgänge rückt das Gleichartige der verschiedenen Energieformen in den Vordergrund des Interesses und gestattet dadurch, Schlüsse, die zunächst für ein beschränktes Gebiet der Naturerkenntnis gezogen worden sind, auf andere Gebiete zu übertragen.

In einer der Volumenergie entsprechenden Weise kann nun die Energie elektrischer Strömung dargestellt werden.

Man erinnere sich zunächst des Ohm'schen Gesetzes: Ist ein Leiter der Elektrizität von einem Strome, dessen Stärke J Amper²⁾ beträgt, durchströmt, und wirken zwischen zwei ihn durchsetzenden Flächen konstanten Potentials, deren Potentiale P_1 und P_2 Volt sind, noch elektromotorische Kräfte im Betrage Δ , so ist in der Gleichung

$$1) \quad JW = P_1 - P_2 + \Delta$$

die Grösse W eine Konstante des zwischen jenen Potentialflächen liegenden Leiterstücks, die als Widerstand dieses Stückes bezeichnet

¹⁾ Pogg. Ann. 103.

²⁾ Nach den internationalen Verabredungen gelten folgende Definitionen der praktischen Einheiten:

1 Ohm ist gleich dem elektrischen Widerstand einer 106,3 cm langen Quecksilbersäule bei 0° C., deren Masse 14,452 g beträgt und deren Querschnitt überall derselbe ist (also 1 qmm, weil 13,5956 das spezifische Gewicht des Quecksilbers ist).

1 Amper ist die Stärke eines unveränderlichen Stromes, der beim Durchgang durch eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silber 0,001 118 g Silber in einer Sekunde mittlerer Sonnenzeit niederschlägt (unter den günstigsten, näher vorgeschriebenen Bedingungen).

1 Volt ist der Potentialunterschied an den Enden eines Leiters von 1 Ohm Widerstand, durch den ein Strom von 1 Amper fliesst und in dem keine elektromotorischen Kräfte wirken.

und deren Einheit 1 Ohm genannt wird. Dabei möge in Stromrichtung P_2 auf P_1 folgen, so dass $P_1 > P_2$ ist. Stellt man diese Gleichung für alle Teile eines einfachen Stromkreises auf und addiert die so entstandenen Gleichungen, so erhält man, da das Endpotential jedes Teils gleich ist dem Anfangspotential des folgenden, die Beziehung

$$1b) \quad J \cdot \Sigma W = \Sigma \Delta,$$

in der ΣW den Gesamt Widerstand, $\Sigma \Delta$ die gesamte elektromotorische Kraft des Schliessungsbogens darstellt.

Der Widerstand eines Prismas von l cm Länge und q cm² Querschnitt ist

$$w = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{q},$$

wo σ spezifisches Leitvermögen, $\frac{1}{\sigma}$ spezifischer Widerstand des Prismas heisst.

Ferner giebt nach dem Joule'schen Gesetze dasselbe Leiterstück in 1 Sekunde den Energiebetrag

$$2) \quad J^2 W = J(P_1 - P_2 + \Delta) \text{ Volt-Amper}$$

ab, meist in Form von Wärme, und die übrige Leitung, welche den Strom J vom Potential P_2 wieder zu P_1 führt, würde, wenn keine elektromotorische Kraft in ihr thätig ist, in der Sekunde die Energie abgeben

$$2b) \quad J(P_2 - P_1) \text{ Volt-Amper.}$$

Im Ganzen bewirken also die elektromotorischen Kräfte Δ des Leiterstücks eine Energieabgabe von

$$2c) \quad J \cdot \Delta \text{ Volt-Amper}$$

in 1 Sekunde oder in dem Zeitelement dt die Energieabgabe

$$3) \quad J \cdot \Delta \cdot dt \text{ Volt} \times \text{Amper} \times \text{Sekunde.}$$

Da 1 Volt = 10^8 absolute Einheiten des elektrischen Potentials, 1 Amper = $\frac{1}{10}$ absolute Einheiten der Stromstärke, so ist (vergl. S. 12)

$$1 \text{ Volt} \times \text{Amper} \times \text{Sekunde} = 10^7 \text{ Erg} = \frac{1}{4,24} \text{ cal.} = 0,24 \text{ cal.}$$

$$1 \text{ Volt} \cdot \text{Amper} = 1 \text{ Watt} = 0,24 \frac{\text{cal.}}{\text{sec.}}$$

Bezeichnet man endlich noch das Produkt Jdt als die in der Zeit dt in das Leiterstück eingetretene Elektrizitätsmenge (so dass

nach der gewöhnlichen Anschauungsweise die Hälfte dieses Betrags als positive Elektrizität in der einen Richtung, die Hälfte als negative Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung bewegt wird) und setzt

$$4) \quad Jdt = d\varepsilon,$$

so erhält die Energiegleichung für das betrachtete Leiterstück die Gestalt

$$5) \quad dE \leq \theta dS - \Delta \cdot d\varepsilon$$

wenn E die Eigenenergie, θ die absolute Temperatur, S die Entropie des Leiterstückes, das zwischen den betrachteten Potentialflächen liegt, bezeichnet. $\Delta d\varepsilon$ ist, wie bemerkt, die gesamte von den elektromotorischen Kräften des Leiterstückes herrührende Energie, kann also auch teilweise als im Leiterstücke selbst abgegebene Joule'sche Wärme auftreten, θdS bezeichnet die aus anderen Quellen stammenden Wärmeänderungen des Leiterstückes.

Die Gleichung 5) steht nun bereits nach ihrer Form und nach der physikalischen Bedeutung der in ihr auftretenden Grössen in so vollständiger Analogie zur Gleichung 3) auf Seite 48, dass die dort durchgeführten Schlüsse sich ohne weiteres auf sie übertragen lassen. Allerdings ist Δ keine Intensitätsgrösse (vergl. S. 25), wie der Druck p es ist, sondern der Unterschied zweier Intensitätsgrössen, nämlich der durch die elektromotorische Kraft verursachte Potentialunterschied. Bezeichnet man allgemein den Potentialwert mit P , so zerfällt das zweite Glied der Gleichung in zwei Glieder von der Form $Pd\varepsilon$, die mit $-pdV$ in energetischer Analogie steht (vergl. JdM auf S. 25); in der That ist ja elektrische Strömung nur möglich zwischen Stellen verschiedenen Potentials, und die gesamte Elektrizitätsmenge ist eine unveränderliche Grösse; auch kann man sich bekanntlich die hier in Rede stehenden elektrischen Vorgänge unter dem Bilde einer Wasserleitung mit Pumpwerken vorstellen, d. h. elektrische Energie unter dem Bilde der Volumenergie.

Die Schlussweise, die auf S. 48 angewendet wurde, führt nun von der Gleichung 5) zu dem Satze

$$6) \quad \Delta Q = \theta \cdot \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} \cdot \Delta \varepsilon:$$

Ändert sich die elektromotorische Kraft mit der Temperatur umkehrbar, so erfordert die Entladung der Elektrizitätsmenge $\Delta \varepsilon$ durch ein Leiterstück, in dem diese elektromotorische Kraft, sowie die absolute Temperatur θ unverändert erhalten werden, eine Wärmezufuhr ΔQ , welche mit θ und $\Delta \varepsilon$ proportional ist, ausserdem aber noch mit dem Gefälle der elektromotorischen Kraft. Je nachdem Δ eine steigende oder eine fallende Funktion von θ ist, muss Wärme-

zugeführt oder entzogen werden, damit die elektromotorische Kraft ohne Temperaturänderung arbeitet. Auch ist

$$7) \quad \Delta E = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\Delta}{\theta} \right) \cdot \Delta \varepsilon.$$

Der von v. Helmholtz entdeckte Satz 6) gilt für alle umkehrbaren Umformungen von Wärme in Strömungsenergie, z. B. auch für Thermoelemente, soll aber hier nur für galvanische Elemente weiter verfolgt werden.

In diesen wird die durch die elektromotorischen Kräfte sich äussernde Energie von den chemischen Veränderungen verursacht, die sich in der Zelle zutragen. Nach Faraday's elektrolytischem Gesetze wandert mit der Elektrizitätsmenge 1 Amper \times Sekunde = 1 Coulomb eine bestimmte Wasserstoffmenge von der Anode zur Katode, nämlich

$$\frac{1}{\varepsilon_0} = x = 0,000\,01036 \text{ Gramm H,}$$

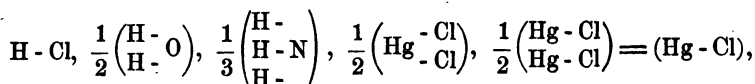
wenn überhaupt Wasserstoff elektrolytisch abgeschieden wird, oder allgemein, es wird eine bestimmte Menge jedes im Elektrolyten vorhandenen chemischen Elements abgeschieden, nämlich

$$\frac{\alpha}{\varepsilon_0} = x\alpha = 0,000\,01036 \cdot \alpha \text{ Gramm,}$$

wo α chemisches Äquivalentgewicht des betreffenden Elements heisst x ist als 0,001118 : 107,938 berechnet worden, nämlich aus der elektrolytischen Abscheidung des Silbers. Die Äquivalentgewichte werden aus den Atom- bez. Molekulargewichten durch Division mit kleinen ganzen Zahlen, den Wertigkeiten, erhalten,

z. B. sind für	H	Cl	O	N
die Äquivalente	1	35,5	$8 = \frac{16}{2}$	$4,67 = \frac{14}{3}$

Einigen Elementen, wie Quecksilber, kommen in verschiedenen Verbindungen verschiedene Äquivalente zu, dem Hg z. B. in HgCl_2 $\frac{199,8}{2}$, in HgCl aber 199,8. Da hiernach gleichzeitig von ein und demselben Strome zersetzt werden



so kann man sagen, dass vom gleichen Strome in gleichen Zeiten gleichviel Wertigkeiten oder Valenzen zerstört werden. Auch wandern mit 1 Äquivalent stets $\epsilon_0 = \frac{1}{\kappa} = 96\,540$ Coulomb.

Wenn nun die chemischen Prozesse, die in der Zelle vor sich gehen, nicht elektrischen Strom entwickeln können, wenn sie etwa in der kalorimetrischen Bombe verlaufen, so würde sich die durch sie veranlasste Veränderung der Eigenenergie der Zelle ganz als Wärme kundgeben. Es möge die bei Zerlegung von soviel Gramm des Elektrolyten, als ein Äquivalent angiebt, eintretende Abnahme ΔE der Eigenenergie durch q cal. gemessen werden. Dann wird bei Entladung von 1 Coulomb die Eigenenergie der Zelle um κq cal. sinken, also ergiebt Gleichung 7):

$$-\kappa q \text{ cal.} = \left(\theta \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} - \Delta \right) \text{ Volt. Amper. Sekunde}$$

$$-4,24 \cdot 0,000\,01036 \cdot q = \theta \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} - \Delta \text{ cal.}$$

$$0,000\,04393 q = \Delta - \theta \frac{\partial \Delta}{\partial \theta}$$

$$8) \quad q = 22800 \left(\Delta - \theta \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} \right) \text{ cal.} = 23 \left(\Delta - \theta \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} \right) \text{ Cal.}$$

Die ältere Theorie der galvanischen Zelle hat das zweite Glied der rechten Seite unbeachtet gelassen; v. Helmholtz¹⁾ verdankt man, wie bemerkt, die Verbesserung. Die Reaktionswärme, die bei Zersetzung eines chemischen Äquivalentgewichts entsteht, wird also grösser oder kleiner als die in Wärmemass ausgedrückte elektromotorische Kraft ausfallen, je nachdem diese eine fallende oder steigende Funktion der Temperatur ist.

FS

Zur Prüfung und Anwendung vorstehender Theorie mögen die folgenden Beispiele dienen, die hauptsächlich den Beobachtungen Jahn's²⁾ entnommen sind.

Der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elements $\Delta = 1,0962$ Volt entsprechen $1,0962 \cdot 23 = 25,2$ Cal. — Andererseits wurde beobachtet, dass sich bei Umsatz eines Mol oder zweier Äquivalente die Eigenenergie der Zelle um 50,1 Cal. verminderte, also bei Umsatz eines Äquivalents um 25,05 Cal. Bei der Bildung eines halben Mols

¹⁾ v. Helmholtz, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge 1882, 1883 in Ges. Abhandl. — Gibbs hat den energetischen Zusammenhang zwischen Wärme- und Stromenergie bereits 1878 erkannt.

²⁾ Wied. Ann. 28.

Zinksulfat aus Zn, O und hochverdünnter Schwefelsäure werden nämlich 53 045 cal., bei der Bildung von $\frac{1}{2}$ Mol Kupfersulfat entsprechend 27 980 cal. entwickelt. Der Unterschied ist 25 065 cal. Der geringe Unterschied zwischen dieser kalorimetrischen und jener elektrischen Bestimmung lässt erwarten, dass die elektromotorische Kraft fast unabhängig von der Temperatur ist. In der That beobachtete Gockel $\frac{\partial \Delta}{\partial \theta} = 0,000\,034$ Volt, was $23.273 \cdot 0,000\,034 = 0,21$ Cal. entspricht.

Ein stärkerer Einfluss der zur Erhaltung der Temperatur nötigen Wärmeaufnahme zeigt sich in folgenden Fällen.

Ein Element, das aus Kupfer und Blei besteht, die in ihren durch eine Thonzelle getrennten Acetaten stehen, gab die elektromotorische Kraft 0,47643 Volt = 10,96 Cal. aufs Äquivalent oder 21,9 Cal. bei Umsatz eines Mol. Da kalorimetrisch nur 16,5 Cal. beobachtet wurden, so verdankt das Element 5,4 Cal. der Wärmeaufnahme aus der Umgebung. Aus der Beobachtung $\frac{\partial \Delta}{\partial \theta} = 0,000\,385$ Volt folgt $23.273 \cdot 0,000\,385 \cdot 2 = 4,8$ Cal. als die der Umgebung entnommene Wärme.

Stehen dagegen Silber und Blei in ihren Nitraten, so führt die elektromotorische Kraft 0,932 Volt auf 42,9 Cal., während kalorimetrisch 50,9 bei Umsatz eines Mol gefunden wurden. Hier ist also q grösser als 23Δ , d. h. es wird während isothermer Arbeit der Zelle von ihr Wärme an die Umgebung abgeliefert, oder wenn keine hinreichende Wärmeabgabe möglich ist, erhitzt sich das galvanische Element. Die Wärmeaufnahme beträgt hier $-8,0$ Cal., während aus $\frac{\partial \Delta}{\partial \theta} = -0,000\,63235$ folgt $-7,9$ Cal.

Nach den Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt ist zwischen 10 und 30° Celsius die elektromotorische Kraft eines Clark-Elements (Quecksilber und Zink, getrennt durch eine Paste von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, das in Zinksulfat gekocht ist; das Ganze unter Paraffinverschluss)

$$\Delta = 1,438 - 0,00\,116 (\vartheta - 15) - 0,00\,001 (\vartheta - 15)^2.$$

Wieviel Prozent seiner elektromotorischen Kraft verdankt das Element der unmittelbaren Wärmeaufnahme? Aus Gleichung 6) folgt, dass die bei Durchgang eines Coulomb aufgenommene Wärme

$$\Delta Q = \vartheta \frac{\partial \Delta}{\partial \theta},$$

also ihr Verhältnis zur elektromotorischen Kraft bei 15° C.

$$\frac{\Delta Q}{\Delta} = \frac{\theta}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} = \frac{288}{1,438} (-0,00116) = -0,23,$$

d. h. 23 Prozent der elektromotorischen Kraft werden an die Umgebung abgegeben, der chemische Prozess liefert 123 Prozent.

Ein wichtiger Satz über die Vorgänge in der galvanischen Zelle ergibt sich noch aus dem bisher Entwickelten, wenn man das Energieprinzip auf ein zwischen zwei Potentialflächen liegendes Stück eines Elektrolyten anwendet. In diesem Falle treten zu den in Gleichung 5) berücksichtigten Änderungen der Wärme und der Strömungsenergie noch Veränderungen des Stoffes als mögliche Änderungen hinzu, die wie auf S. 45 in Ansatz zu bringen sind. Wir beschränken uns auf den Fall umkehrbarer Veränderungen und stationären Strömungszustandes. Es möge an der Eintrittsfläche des Stromes die Stoffmenge dM , deren chemische Intensität unveränderlich Π_1 sei, aufgenommen, an der Austrittsfläche die gleiche Menge dM mit der chemischen Intensität Π_2 weitergeführt werden. Wenn ferner zwischen den beiden Potentialflächen die elektromotorische Kraft Δ wirksam ist, so wird hierdurch die Energieabgabe $\Delta d\varepsilon$ beim Durchgang der Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ bedingt. Endlich folgt aus der Voraussetzung, der Zustand sei stationär, dass keine Entropie- und keine Energieänderung stattfindet, also

$$9) \quad dE = 0 = -\Delta \cdot d\varepsilon + \Pi_1 dM - \Pi_2 dM$$

Nun hat aber der elektrolytische Austausch das Eigentümliche, dass mit einer gegebenen Elektrizitätsmenge eine ganz bestimmte Stoffmenge übergeht, nämlich nach den Bezeichnungen von Seite 61

$$10) \quad dM = \kappa \alpha \cdot d\varepsilon.$$

Daher folgt

$$9b) \quad dE = 0 = [(\Pi_1 - \Pi_2) \kappa \alpha - \Delta] d\varepsilon,$$

eine Gleichung, die für jede beliebige (umkehrbare, stationäre) Entladungsmenge $d\varepsilon$ nur gelten kann, wenn

$$11) \quad \Delta = \kappa \alpha (\Pi_1 - \Pi_2).$$

Der durch einen umkehrbaren stationären chemischen Vorgang herbeigeführte Unterschied der elektrischen Potentiale, die in zwei Flächen konstanten Potentials herrschen, ist proportional dem Unterschiede der aufs Äquivalent bezogenen chemischen Intensitäten in diesen Flächen. Da nun jede chemische Reaktion durch chemische Intensitätsunterschiede bedingt ist, wie sich weiterhin zeigen wird, so wird das Elektrometer

ein Chemometer (Ostwald). Jedenfalls wird durch die vorstehende Betrachtung die wahre Natur der elektromotorischen Kraft chemischen Ursprungs offenbar; sie erscheint als Äquivalent der Verluste an chemischer Intensität, wie die Energie der elektrischen Strömung das Äquivalent chemischer Energie ist.

Man ist nach Gleichung 11) und mit Rücksicht auf Gleichung 1) berechtigt,

$$11b) \quad \kappa \alpha \Pi = P, P \varepsilon_0 = \Pi \alpha$$

zu setzen, so dass Π einen Sprung erleidet, wo P einen solchen erfährt, also an jedem Sitze elektromotorischer Kraft. Versteht man unter dE die in der Zeit dt durch den Querschnitt wandernde Energiemenge, unter dS , dM , $d\varepsilon$ die gleichzeitig hindurchwandernden Entropie-, Stoff- und Elektrizitätsmengen, so gilt dann

$$12) \quad dE = \theta dS - P d\varepsilon + \Pi dM.$$

Es bleibt uns noch übrig, den Begriff des Leitvermögens genauer ins Auge zu fassen und mit den Ansichten über die bei der Elektrolyse stattfindenden Übertragungen der Elektrizität und des Stoffes zu verknüpfen.

Die Stärke des Stromes, der durch ein Prisma von der Länge dx , dem spezifischen Leitungsvermögen σ und dem Querschnitte q in Richtung der x strömt, ist, wenn auf der Länge dx das elektrische Potential um dP steigt, gleich

$$13) \quad J = - \sigma \frac{dP}{dx} q$$

zu setzen, wie das Ohmsche Gesetz verlangt. Die sogenannte Strömung oder die durch die Querschnittseinheit in der Sekunde hindurchgehende Elektrizitätsmenge ist

$$13b) \quad i = - \sigma \frac{dP}{dx}.$$

Mit dieser Elektrizitätsmenge treten $\kappa \alpha_1 i$ Gramm Anion an der Anode, $\kappa \alpha_2 i$ Gramm Kation an der Katode auf, und $\kappa \alpha i$ Gramm des Elektrolyten werden während der Sekunde zersetzt.

Wandert das Anion mit der Geschwindigkeit u_1 , das Kation mit der Geschwindigkeit u_2 , und sind von den N im ccm vorhandenen Äquivalenten $N\gamma$ der Elektrolyse unterworfen oder in ihre Ionen gespalten, also $N\gamma$ Äquivalente jedes Ions im ccm vorhanden, so durchwandern den qcm in der Sekunde $N\gamma u_1$ Anionenäquivalente und $N\gamma u_2$ Kationenäquivalente, an welche bez. $N\gamma u_1 : \kappa$ und $N\gamma u_2 : \kappa$ Coulomb gebunden sind. Macht man nun nach F. Kohlrausch¹⁾ die Hypothese,

¹⁾ Wied. Ann. 6, 1879.

dass diese beiden Elektrizitätsströmungen sich unabhängig von einander, jede unter dem Einflusse obigen Potentialgefälles bewegen, so wird man

$$14) \quad \frac{N\gamma u_1}{\kappa} = -\sigma_1 \frac{\partial P}{\partial x}, \quad \frac{N\gamma u_2}{\kappa} = -\sigma_2 \frac{\partial P}{\partial x}$$

zu setzen haben, wobei die hypothetischen spezifischen Leitvermögen σ_1 und σ_2 so zu wählen sind, dass

$$14b) \quad \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma$$

ist, während

$$15) \quad \frac{N\gamma(u_1 + u_2)}{\kappa} = i$$

die gesamte in Bewegung gesetzte Elektrizität darstellt.

Schreibt man endlich mit F. Kohlrausch jedem im ccm vorhandenen Äquivalent einen Beitrag μ zum Leitvermögen zu, so dass

$$16) \quad \mu N = \sigma,$$

wo nun μ molekulares Leitvermögen heissen soll, und stellt man auch die hypothetischen Leitvermögen der Ionen in entsprechender Weise dar:

$$17) \quad \gamma\mu_1 N = \sigma_1, \quad \gamma\mu_2 N = \sigma_2, \quad \gamma(\mu_1 + \mu_2) = \mu,$$

so wird

$$18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\gamma}{\kappa} u_1 = -\gamma\mu_1 \frac{\partial P}{\partial x}, \quad \frac{\gamma}{\kappa} u_2 = -\gamma\mu_2 \frac{\partial P}{\partial x}, \\ \frac{i}{N} = \frac{\gamma}{\kappa} (u_1 + u_2) = -\mu \frac{\partial P}{\partial x}, \end{array} \right.$$

$$19) \quad \frac{u_1}{u_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}.$$

Die hypothetischen molekularen Leitfähigkeiten der Ionen sind also deren Wanderungsgeschwindigkeiten proportional. Aus 17) und 19) folgt

$$20) \quad \gamma\mu_1 = \mu \frac{u_1}{u_1 + u_2}, \quad \gamma\mu_2 = \mu \frac{u_2}{u_1 + u_2},$$

also bei vollständigem Zerfall in Ionen, d. i. bei $\gamma = 1$, wobei μ_∞ der Wert der molekularen Leitfähigkeit sei,

$$20b) \quad \mu_1 = \mu_\infty \cdot \frac{u_1}{u_1 + u_2}, \quad \mu_2 = \mu_\infty \cdot \frac{u_2}{u_1 + u_2}, \quad \mu_1 + \mu_2 = \mu_\infty.$$

[F. Kohlrausch giebt als molekulares Leitvermögen μ^* den Quotienten an: Spezifisches Leitvermögen eines Stoffes bezogen auf

Quecksilber dividiert durch die Anzahl der Grammäquivalente im Liter. Es ist also in unseren Bezeichnungen

$$\mu^* = \frac{\sigma}{\sigma_{Hg}} : 1000 N,$$

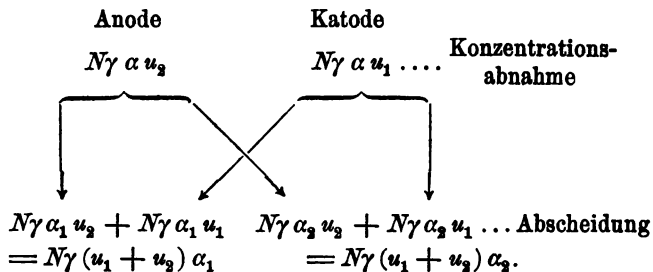
wobei noch σ_{Hg} das spezifische Leitvermögen des Quecksilbers bezeichnet. Hiernach ist mit Rücksicht auf 17)

$$\mu_1 = \mu_1^* \cdot \sigma_{Hg} \cdot \frac{1000}{\gamma}, \quad \mu_2 = \mu_2^* \cdot \sigma_{Hg} \cdot \frac{1000}{\gamma}, \quad \mu^* = \mu_1^* + \mu_2^*.$$

Die spezifische Leitfähigkeit des Quecksilbers ergibt sich aus der Definition des Ohm auf S. 58 und man erhält in absoluten Einheiten

$$\sigma_{Hg} = 1,063 \cdot 10^{-5}.]$$

Das in 19) und 20) auftretende Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten lässt sich nun nach Hittorf aus den Konzentrationsänderungen des Elektrolyten ermitteln. Die Wanderung von $N\gamma u_1$ Anionenäquivalenten fordert, dass an der Katode in der Sekunde jeder ccm den Betrag von $N\gamma u_1$ Äquivalenten des Elektrolyten verliert; die dabei entstehenden $N\gamma u_1$ Kationenäquivalente werden an Ort und Stelle ausgeschieden. Ist α das Äquivalentgewicht des Elektrolyten, α_1 das des Anions, α_2 das des Kations, so ergibt sich folgendes Schema für die Anzahl Gramm, die bezogen auf Sekunde und ccm wandern oder abgeschieden werden:



Umgebung der Katode entnommen, nur noch 2,5897 g CuO und der Verlust von 0,2646 g CuO entspricht einem Verlust von 0,2112 g Cu. Diese Zahl würde den Wert von $u_1 \alpha_2$ bei einer einfachen Umrechnung ergeben. Nun waren in der Durchströmungszeit 0,2955 g Cu als Kation abgeschieden worden, was bei derselben Umrechnung zu $(u_1 + u_2) \alpha_2$ führt. Von der Anode herübergeführt ist also, der Differenz $u_2 \alpha_2$ entsprechend, $0,2955 - 0,2112 = 0,0843$ g Cu. Endlich wird der Quotient

$$z_2 = \frac{u_2}{u_1 + u_2} = \frac{0,0843}{0,2955} = 0,285,$$

und heisst nach Hittorf Überführungszahl des Kations. Der aus ihr folgende Wert

$$z_1 = \frac{u_1}{u_1 + u_2} = 1 - 0,285 = 0,715,$$

die Überführungszahl des Anions, ergibt, da während der Beobachtungszeit in jeder Sekunde auch $u_1 + u_2$ Äquivalente, also $(u_1 + u_2) \alpha_1$ Gramm vom Anion SO_4 ausgeschieden werden mussten, die gewanderte Anionmenge $u_1 \alpha_1$.

Bei einem anderen Versuche wurden 2 Stunden lang 0,1428 Amper angewendet und 0,3372 g Cu an der Katode niedergeschlagen. Die Lösung ergab in der Umgebung der Katode vor dem Versuche 2,8543 g, nachher 2,5541 g CuO, so dass die Verdünnung durch 0,3002 g CuO, entsprechend einem Verluste von 0,2396 g Cu, bemessen wird. Übergeführt wurde also 0,0976 g Cu, und die Überführungszahl des Kations stellt sich auf $\frac{0,0976}{0,3372} = 0,289$, die des Anions auf 0,711, — in guter Übereinstimmung mit dem vorigen Versuche.

Für hochverdünnte Kochsalzlösungen fand Hittorf die Überführungszahl des Natriums 0,380, und Kohlrausch bestimmte den Grenzwert der Leitfähigkeit (bei 18°) zu $\mu^* = 102,8 \cdot 10^{-7}$. Aus den Beziehungen

$$\frac{\mu_2^*}{\mu_1^* + \mu_2^*} = 0,380, \quad \mu_1^* + \mu_2^* = 102,8$$

folgen die hypothetischen Leitfähigkeiten der Ionen

$$\mu_1^* = 63,7 \cdot 10^{-7}, \quad \mu_2^* = 39,1 \cdot 10^{-7},$$

denen ihre Wanderungsgeschwindigkeiten nach 19) proportional sind.

Für Chlorkalium ergab sich in gleicher Weise

$$\frac{\mu_2^*}{\mu_1^* + \mu_2^*} = 0,491, \quad \mu_1^* + \mu_2^* = 121,6 \cdot 10^{-7}$$

daher

$$\mu_1^* = 61,9 \cdot 10^{-7},$$

$$\mu_2^* = 59,7 \cdot 10^{-7}.$$

Es kommt also in der That dem Chlor in beiden Fällen nahe dieselbe Leitfähigkeit, im Mittel 62,8 zu, die durch andere Elektrolyte bestätigt wird. Die noch vorhandenen Unsicherheiten der Leitfähigkeiten verringern sich durch fortgesetzte sorgfältige Versuchsreihen; recht mannichfach ist die Leitfähigkeit des Silbers 59,1 obiger Einheiten durch Versuche von Loeb und Nernst ermittelt worden. Z. B. ergab AgNO_3 die Leitfähigkeit 124,2 und die Überföhrungszahl des Silbers 0,477 bei 25° , woraus 59,2 als Leitfähigkeit des Silbers folgt. AgClO_3 gab bez. 117,2 und 0,499, also 58,5 als Resultat. Die neueste Zusammenstellung der Beobachtungen, die bisher über die Leitfähigkeit vorliegen, findet man in einer Abhandlung von F. Kohlrausch, Wied. Ann. 50.-

Dritter Teil.

Die chemische Intensität.

Die allgemeinen Eigenschaften der chemischen Intensität.

Es ist schon Gelegenheit gewesen, zu zeigen, wie man Energieänderungen zu berücksichtigen hat, die durch Stoffaustausch herbeigeführt werden. Ändert sich der Energiebesitz eines Körpers nicht nur durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme- und Volumenergie, sondern auch durch Aufnahme oder Abgabe von Massen, so ist das Differential der Energie in der Form auszudrücken

$$1) \quad dE \leq \theta dS - p dV + \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n.$$

Hierbei bedeuten E , S und V Eigenenergie, Entropie und Volum des Körpers, θ seine Temperatur, p den Druck, unter dem er steht; ferner bezeichnen M_1, M_2, \dots, M_n die Massen der in Stoffaustausch mit andern Körpern tretenden chemischen Bestandteile des Körpers, endlich $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_n$ deren chemische Intensitäten.

Dass diese Funktionen Π , die zunächst mathematisch als Differentialquotienten der Funktion E nach den Massen M definiert sind, jene physikalische Eigenschaft besitzen, die durch den Namen Intensität gefasst werden soll, ist für einen einfachen Fall schon S. 47 nachgewiesen worden. Hier folge der allgemeine Beweis.

Es wird nicht möglich sein, wie damals den Austausch zwischen nur zwei Phasen in Betracht zu ziehen, denn im allgemeinen ist ein solcher ohne gleichzeitigen Austausch mit andern Phasen unmöglich.

Wir denken uns ein System von m Phasen, d. h. Körpern, die mit einander in Stoffaustausch stehen; jede Phase möge die n Stoffe oder einige derselben enthalten, deren im ganzen System vorhandene Gesamtmassen mit M_1, M_2, \dots, M_n bezeichnet sein sollen. Die Veränderungen dieser Stoffe sollen unabhängig von einander sein, d. h. eine Zunahme oder Abnahme des einen sei möglich ohne Mengenveränderungen der andern. Jede Phase ist also ein Gemenge, nicht eine chemische Verbindung dieser n Stoffe. Unterscheidet man nun die auf die einzelnen Phasen bezüglichen Werte der in Gleichung 1) auftretenden Funktionen mit Strichen, so lauten die für die einzelnen Phasen gültigen Energiegleichungen

$$2) \begin{cases} dE' \leq \theta' dS' - p' dV' + \Pi_1' dM_1' + \Pi_2' dM_2' + \dots + \Pi_n' dM_n' \\ dE'' \leq \theta'' dS'' - p'' dV'' + \Pi_1'' dM_1'' + \Pi_2'' dM_2'' + \dots + \Pi_n'' dM_n'' \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

und solcher Gleichungen bestehen so viel, als Phasen vorhanden sind, m . Die m Phasen sollen nun aber so ausgewählt sein, dass kein Stoffaustausch mehr eintritt, als zwischen ihnen, und auch Wärme- oder Volumänderungen sollen nur innerhalb des Systems stattfinden, wie dies im Falle des Gleichgewichts zutrifft. Das System ist also isoliert, es sind keine Energieveränderungen möglich, als innere, zwischen den einzelnen Phasen stattfindende. Dann ist

$$3) \quad dE = dE' + dE'' + \dots = 0$$

$$4) \left\{ \begin{array}{l} dS' + dS'' + \dots = 0^1), \quad dM_1 = dM_1' + dM_1'' + \dots = 0 \\ dV = dV' + dV'' + \dots = 0 \quad dM_2 = dM_2' + dM_2'' + \dots = 0 \end{array} \right\} 5)$$

.....

Diese Gleichungen sind als Beschränkungen der in den Gleichungen 2) auftretenden, sonst willkürlich wählbaren Differentiale anzusehen, und wir wollen nur den Fall weiter behandeln, dass keine anderen Beschränkungen bestehen, als diese aus dem Begriffe des isolierten Systems folgenden.

Addiert man die Gleichungen 2), so folgt nach 3)

$$6) \left\{ \begin{array}{l} 0 \leq \theta' dS' + \theta'' dS'' + \dots + \Pi_1' dM_1' + \Pi_1'' dM_1'' + \dots \\ -p' dV' - p'' dV'' - \dots + \Pi_2' dM_2' + \Pi_2'' dM_2'' + \dots \\ + \dots \end{array} \right.$$

Nun gestattet jede der Gleichungen 4) und 5) eine der darin vorkommenden Grössen durch die $m - 1$ andern auszudrücken, z. B.

$$dV' = -dV'' - dV''' - \dots$$

Dadurch wird in 6) folgende Umgestaltung möglich

$$-(p' dV' + p'' dV'' + \dots) = -[(p'' - p') dV'' + (p''' - p'') dV''' + \dots]$$

Wenn man in dieser Weise alle Bestandteile der Gleichung 6) umformt, so sind die nunmehr in ihr auftretenden Differentiale völlig unabhängig voneinander, vorausgesetzt, dass keine weiteren Bedingungen zwischen ihnen bestehen, als die Gleichungen 4) und 5). Man kann also z. B. alle Differentiale bis auf eins, etwa dV'' Null setzen und erfährt, dass, weil dV'' noch jeden positiven oder negativen verschwindend kleinen Wert annehmen kann, zur Gültigkeit der Gleichung 6) nötig ist: $p'' - p' = 0$. Nach dieser bekannten Schlussweise ergibt sich

¹⁾ Diese Summe bezeichnet (vergl. S. 42) nicht in allen Fällen die Entropie des Systems.

$$7) \left\{ \begin{array}{l} \theta' = \theta'' = \theta''' \dots = \theta, \\ p' = p'' = p''' \dots = p, \end{array} \quad \begin{array}{l} \Pi_1' = \Pi_1'' = \Pi_1''' \dots = \Pi_1 \\ \Pi_2' = \Pi_2'' = \Pi_2''' \dots = \Pi_2 \\ \dots \dots \dots \end{array} \right\} 8)$$

Wie die Temperaturen und Drucke aller Phasen eines isolierten Systems, so stimmen auch die chemischen Intensitäten aller der Bestandteile überein, deren Stoffaustausch keiner andern Bedingung unterliegt, als der Erhaltung des Stoffes.

Eine Ausnahme erleidet dieser Satz nur in den Fällen, wo nicht gleichzeitig eine positive und eine negative Veränderung eines der Differentiale möglich ist. Volum und Entropie einer Phase können, ebenso wie die Massen ihrer einzelnen Bestandteile, der Möglichkeit nach unter allen Umständen zunehmen oder abnehmen, es sei denn, dass Phasen sich während des Prozesses bilden oder Bestandteile während des Prozesses in sie eintreten, die vorher nicht vorhanden waren. Der Fall, dass eine Phase sich neu bildet, lässt sich mit der Bedingung nicht vereinigen, dass die Differentiale nur den Beziehungen 3), 4) und 5) unterworfen seien, und muss daher ausgeschlossen werden. Dagegen dürfen in vorhandene Phasen während des Prozesses Bestandteile eintreten z. B. in die erste Phase M_1 , wobei deren Differentiale, also im Beispiel dM_1' , nur positive beliebige Werte annehmen können. Da hierbei die übrigen Differentiale in Gleichung 6) Null gewählt werden dürfen, bis auf dM_1'' (oder dM_1''' u. s. f.), das nach 5) negativ gewählt werden muss, so lässt die Umformung

$$\begin{aligned} & \Pi_1' dM_1' + \Pi_1'' dM_1'' + \dots \\ & = (\Pi_1'' - \Pi_1') dM_1'' + (\Pi_1''' - \Pi_1'') dM_1''' + \dots \end{aligned}$$

erkennen, dass die Intensität des Bestandteils in der Phase, in der er sich bildet, nicht kleiner sein darf, als in jeder andern, im Beispiel

$$7b) \quad \Pi_1' \geq \Pi_1'', \quad \Pi_1' \geq \Pi_1''' \text{ u. s. f.}$$

Diesem von Gibbs¹⁾ stammenden Beweise ist noch folgende Bemerkung anzufügen. Die Gleichungen 2) geben unter Beachtung der Gleichungen 3), 4) und 5)

$$dE \leq 0,$$

und in dem Falle, dass die Beziehungen 7b) gelten, ist diese Ungleichung um so mehr erfüllt.

Mit Formel 1) stimmt das, falls $dS = dS' + dS'' + \dots$ ist, nur überein, wenn in Formel 1) das Gleichheitszeichen gilt, d. h. die betrachteten Vorgänge umkehrbar sind. Nur umkehrbare Vorgänge gestatten also die Annahme der Entropieerhaltung im isolierten

¹⁾ Gibbs, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. Die Abhandlungen wurden 1873 bis 1878 veröffentlicht.

Systeme; finden in einem isolierten System nicht-umkehrbare Vorgänge statt, so wird es nicht möglich sein, die Fälle auszuschliessen, in denen die Entropie des Systems von der Summe der Entropien seiner Teile abweicht.

Die Funktionen Π können in einem Falle wirklich dargestellt werden, nämlich in dem Falle eines Gasgemisches, da für dieses Energie, Entropie und Volum als Funktionen des Druckes und der Temperatur bekannt sind. Wenden wir Gleichung 1) auf ein Gasgemisch an, verstehen wir also unter dE die Änderung, die dessen Eigenenergie erfährt, wenn sowohl Wärme- und Volumänderungen, als auch Änderungen in der Menge der einzelnen gasförmigen Bestandteile möglich sind. Wir schreiben Gleichung 1) in der Form

$$8) \quad dE - \theta ds + PdV \leq \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n,$$

indem wir, wie auf S. 40, den Gesamtdruck des Gasgemisches mit P bezeichnen, um ihn, wie dort, von den Teildrücken $p_1, p_2 \dots p_n$ der einzelnen Bestandteile unterscheiden zu können.

Nach Gleichung 13) S. 28 ist die Energie der Gewichtseinheit eines Gases, dessen spezifische Wärme bei konstantem Volum c_v heisst, bei der absoluten Temperatur θ gleich

$$9) \quad e = e_0 + c_v \theta,$$

wo e_0 eine Konstante. Die Menge M Gramm dieses Gases besitzt also die Energie

$$Me = Me_0 + Mc_v \theta,$$

deren Differential heisst

$$e dM + Mc_v d\theta.$$

Wendet man diese Rechnung auf alle einzelnen durch Indices unterschiedenen Bestandteile des Gemisches an, so folgt als dessen Energiedifferential

$$10) \quad dE = (e_1 dM_1 + e_2 dM_2 + \dots) + (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2} + \dots) d\theta$$

Andererseits giebt Gleichung 14) S. 41 die Entropie der Gewichtseinheit eines Gases an, dessen Volum V und dessen Gaskonstante R heisst, nämlich

$$11) \quad s = s_0 + R \ln V + c_v \ln \theta - R \ln M.$$

Demnach hat die Menge M Gramm dieses Gases die Entropie Ms , deren Differential lautet

$$MR \frac{dV}{V} + Mc_v \frac{d\theta}{\theta} - R dM + s dM.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Mischung der einzelnen Gase ein umkehrbarer Prozess ist, ergibt sich durch Addition der Einzelentropien die Gesamtentropie. Die Gesamtentropie des ganzen Gemenges ändert sich also um den Betrag

$$12) \quad dS = (M_1 R_1 + M_2 R_2 + \dots) \frac{dV}{V} + (M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2} + \dots) \frac{d\theta}{\theta} \\ - (R_1 dM_1 + R_2 dM_2 + \dots) + (s_1 dM_1 + s_2 dM_2 + \dots)$$

Formt man diese Gleichung um, noch unter Berücksichtigung von Gleichung 7) S. 40

$$13) \quad PV = (M_1 R_1 + M_2 R_2 + \dots) \theta,$$

so ergibt die Substitution der Werte 10) und 12) in Gleichung 8), dass sich die in dV und $d\theta$ multiplizierten Ausdrücke tilgen, so dass die linke Seite der Gleichung 8) nur die Differentiale dM enthält, wie es zufolge der Gestalt der rechten Seite erreichbar sein muss. Es bleibt

$$14) \quad (e_1 - \theta s_1 + R_1 \theta) dM_1 + (e_2 - \theta s_2 + R_2 \theta) dM_2 + \dots \\ \leq \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots$$

Wenn nun die dM völlig unabhängig von einander sind, d. h. ein wirkliches Gasgemenge vorliegt, dessen jeder Bestandteil sich ganz unabhängig vom andern vermehren oder vermindern kann, dann folgt aus 14)

$$15) \quad \Pi_1 \geq e_1 - \theta s_1 + \theta R_1, \quad \Pi_2 \geq e_2 - \theta s_2 + \theta R_2, \dots$$

Zufolge der Zustandsgleichung der Gase ist auch, wenn die spezifischen Volume mit v_1, v_2, \dots bezeichnet werden,

$$15b) \quad \Pi_1 \geq e_1 - \theta s_1 + p_1 v_1, \quad \Pi_2 \geq e_2 - \theta s_2 + p_2 v_2, \dots$$

d. h. die chemische Intensität jedes unabhängigen Bestandteils eines Gasgemenges ist bei umkehrbaren Veränderungen gleich dem thermodynamischen Potential der Gewichtseinheit dieses Bestandteils bei konstantem Druck, sonst grösser. Die Berücksichtigung der Gleichungen 9) und 11) und der zwischen der Gaskonstante und den beiden spezifischen Wärmen bestehenden Beziehung

$$16) \quad c_p - c_v = R$$

liefert ferner

$$17) \quad \Pi_1 \geq e_{o1} + c_{p1} \theta - e_{o1} \theta - \theta R_1 \ln V - c_{v1} \theta \ln \theta R_1 + \theta R_1 \ln M_1$$

und entsprechende Werte für Π_2, Π_3, \dots , die durch Unterdrückung der Indices zusammengefasst werden mögen zu

$$17b) \quad \Pi \geq e_o + c_p \theta - e_o \theta - \theta R \ln V - c_v \theta \ln \theta R + \theta R \ln M.$$

Wird statt der Gleichung 14) auf S. 41 (obige Gleichung 11) die Gleichung 13) daselbst zur Umgestaltung von 15) benutzt, so kommt

$$18) \quad \Pi \geq e_o + c_p \theta - s_o'' \theta - c_p \theta \theta + R \theta \theta P + R \theta \theta C$$

$$18b) \quad \Pi \geq e_o + c_p \theta - s_o \theta - c_p \theta \theta R + R \theta \theta P + R \theta \theta C$$

wo C die Konzentration darstellt, die dem Bestandteil, auf den sich Π bezieht, zukommt. Wegen $C = p : P$ (Gleichung 9 auf S. 41) folgt noch

$$19) \quad \Pi \geq e_o + c_p \theta - s_o \theta - c_p \theta \theta R + R \theta \theta p.$$

Durch Differentiation ergibt sich aus Gleichung 18)

$$20) \quad \frac{\partial \Pi}{\partial C} \geq \frac{R \theta}{C};$$

d. h. mit wachsender Konzentration eines Gases in einem Gemenge wächst, wenn sich die Temperatur nicht ändert, die Intensität des Gases um so langsamer, je grösser die bereits vorhandene Konzentration ist.

Der S. 72 bewiesene Satz von der Gleichheit der chemischen Intensitäten, die demselben Stoff in verschiedenen Phasen zukommen, gestattet nun auch die chemischen Intensitäten nicht gasförmiger Stoffe in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Denken wir uns eine beliebige feste oder flüssige Substanz, die einen Stoff als unabhängigen Bestandteil enthält, dem in ihr die Konzentration C zukommt. Gibt es nun irgend ein Gasgemenge, das bei derselben Temperatur θ und unter demselben Druck P denselben Stoff als unabhängigen Bestandteil in der Konzentration C enthält, und in Berührung mit jener Substanz bestehen, mit ihr ein isoliertes System bilden kann, so hat der betrachtete Stoff in diesem Gasgemisch dieselbe Intensität, wie in jener Substanz. Es ist dann diese Intensität

$$21) \quad \Pi \geq \Pi^* + R \theta \cdot \theta C,$$

wo R die spezifische Gaskonstante dieses Stoffes und Π^* diejenige Funktion von θ und P bezeichnet, welche die Intensität des Bestandteiles im Gasgemisch angeben würde, wenn dieser allein, also in der Konzentration 1 vorhanden wäre. Nach 15b) ist

$$22) \quad \Pi^* = e^* - \theta s^* + P v^*,$$

wenn nun e^* , s^* , v^* Energie, Entropie und Volum eines Gramms jenes Gases sind, das mit dem betrachteten Stoffe gleiche chemische Intensität hat.

Dass sich nun solche Gasgemenge finden lassen, dürfte — wenigstens in allen Fällen sehr geringer Konzentration — von vornherein

kaum einem Bedenken begegnen. Aber auch in Fällen erheblicherer Konzentration hat sich die Formel 21) dadurch anwendbar erwiesen, dass man in der betrachteten Substanz andere Bestandteile annimmt, als die nach der gewöhnlichen Auffassung ihr zukommenden, z. B. in einer Kochsalzlösung nicht allein neben Wasser den Bestandteil NaCl, sondern auch die Bestandteile Na und Cl annimmt. Diese von Arrhenius durchgeführte Hypothese des Zerfalls in Ionen hat es ermöglicht, der Formel 21) eine sehr weitgehende Anwendbarkeit zu verschaffen.

Für unsern Standpunkt mathematischer Auffassung der Naturvorgänge kommen hier die Gründe für und wider eine solche Hypothese zunächst wenig in Betracht. Wir wenden die Formel 21) auch auf nicht gasförmige Stoffe an und ziehen die mathematischen Konsequenzen dieser Annahme. Diese Konsequenzen sind dann mit der Erfahrung zu vergleichen.

Der einzigen Forderung, die von vornherein an die Beschaffenheit der Funktion Π gestellt werden muss, genügt unsere Annahme. Die Energiegleichung 1) muss bestehen bleiben, wenn man bei unveränderten Werten von θ , P , Π_1 , $\Pi_2 \dots \Pi_n$ alle Massen M_1 , $M_2 \dots M_n$ proportional vergrößert. Es darf also jede Intensität Π , die doch als Funktion von θ , P , M_1 , $M_2 \dots M_n$ betrachtet werden kann, bei einer proportionalen Vergrößerung aller M ihren Wert nicht verändern. Der Ausdruck C hat nach Gleichung 9) S. 41 ersichtlich diese Eigenschaft, daher auch Π .

Die übrigen Eigenschaften, welche die Funktionen Π bei Bestandteilen nicht-gasförmiger Substanzen zeigen müssen, lassen sich nach der Methode feststellen, welche zur Gleichung 2) S. 48 geführt hat. Wir bringen jede der Gleichungen 2)

$$dE \leq \theta dS - PdV + \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n$$

in die Gestalt

$$\begin{aligned} 23) \quad & d(E - \theta S + PdV) \\ & \leq -Sd\theta + VdP + \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n. \end{aligned}$$

Da links ein vollständiges Differential steht, so folgt, dass bei allen umkehrbaren Prozessen die Gleichungen bestehen

$$24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Pi_1}{\partial \theta} = -\frac{\partial S}{\partial M_1}, \quad \frac{\partial \Pi_1}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial M_1}, \quad \frac{\partial \Pi_1}{\partial M_2} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial M_1}, \dots, \frac{\partial \Pi_1}{\partial M_n} = \frac{\partial \Pi_n}{\partial M_1} \\ \frac{\partial \Pi_2}{\partial \theta} = -\frac{\partial S}{\partial M_2}, \quad \frac{\partial \Pi_2}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial M_2}, \quad \frac{\partial \Pi_2}{\partial M_1} = \frac{\partial \Pi_1}{\partial M_2}, \dots, \frac{\partial \Pi_2}{\partial M_n} = \frac{\partial \Pi_n}{\partial M_2} \\ \dots \quad \quad \quad \dots \quad \quad \quad \dots \quad \quad \quad \dots \end{array} \right.$$

Setzt man unter Einführung von Grössen v und s , die im allgemeinen Funktionen des Drucks, der Temperatur und der Massen sind

$$\begin{aligned} 25) \quad dV &= v_1 dM_1 + v_2 dM_2 + \dots + v_n dM_n, \\ dS &= s_1 dM_1 + s_2 dM_2 + \dots + s_n dM_n, \end{aligned}$$

so wird

$$26) \quad \frac{\partial \Pi_i}{\partial \theta} = -s_i, \quad \frac{\partial \Pi_i}{\partial P} = v_i.$$

Die Gleichungen, welche die Beziehungen zwischen den Intensitäten und den Massen aussprechen, führen zu einer beachtenswerten Folgerung, wenn Π_1 ausser von P und θ nur noch von der Konzentration

$$27) \quad C_1 = N_1 : (N_1 + N_2 + \dots + N_n) = \frac{M_1}{m_1} : \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots + \frac{M_n}{m_n} \right)$$

ebenso Π_2 von C_2 u. s. f. abhängt. Hier bedeutet jedes N die Zahl der Molen m , die einem der n Bestandteile in der betrachteten Phase zukommen. Nun ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi_1}{\partial M_2} &= \frac{\partial \Pi_1}{\partial C_1} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial M_2} = - \frac{\partial \Pi_1}{\partial C_1} \cdot \left[\frac{M_1}{m_1} : \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots + \frac{M_n}{m_n} \right)^2 \right] \frac{1}{m_2} = \\ &= - \frac{\partial \Pi_1}{\partial C_1} \cdot \frac{C_1}{m_2} : \left(\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \dots + \frac{M_n}{m_n} \right) \end{aligned}$$

und die bezeichneten Gleichungen unter 24) fordern, dass

$$28a) \quad \frac{\partial \Pi_1}{\partial C_1} C_1 m_1 = \frac{\partial \Pi_2}{\partial C_2} C_2 m_2,$$

überhaupt dass

$$28) \quad \frac{\partial \Pi}{\partial C} \cdot C \cdot m$$

für alle Bestandteile denselben Wert hat.

Bei gasförmigen Bestandteilen ist dieser Wert nach 20) gleich $R_0 \theta$, es ist demnach für alle Bestandteile

$$\frac{\partial \Pi}{\partial C} = \frac{R_0 \theta}{m C} = \frac{R \theta}{C}$$

oder

$$\Pi = \Pi^* + R \theta \ln C,$$

gleichlautend mit 21), wenn nur in der Substanz, auf deren Phasen sich die Konzentrationen C beziehen, ein gasförmiger Bestandteil ist, oder auch dann, wenn in ihr ein Bestandteil ist, der in gleicher Konzentration, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in einem Gasgemisch existiert, das mit jener Substanz im Gleichgewicht bestehen kann.

Die allgemeine, nicht auf Gase beschränkte Gültigkeit der Gleichung 21) ist jetzt davon abhängig gemacht, dass die chemische Intensität jedes Bestandteils eines Körpers nur eine Funktion des Drucks, der Temperatur und der Konzentration sei, die ihm in diesem Körper zukommt. Nun haben die bisherigen Erörterungen noch eine gewisse Willkür in der Wahl der unabhängigen Bestandteile offen gelassen. Es hindert uns nichts, die bisher eingeführten Bestandteile, die keiner anderen Forderung zu genügen haben, als von einander unabhängig veränderlich zu sein, selbst als zusammengesetzt zu betrachten, etwa aus ihren elementaren Bestandteilen, aus ihren Ionen u. dergl. Wir wollen nun annehmen, es sei möglich, die Bestandteile so zu definieren, dass die Intensität eines jeden von seiner Konzentration allein (ausser von Temperatur und Druck) abhängt, also so, dass Formel 21) gilt; durch die Ionisierungshypothese von Arrhenius ist eine solche Wahl der Bestandteile bei den Lösungen der Elektrolyte möglich gewesen. Wie man scheinbare Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetze durch die Annahme geeigneter, durch molekularen Zerfall entstandener Bestandteile erklärt, so gelingt es auch in anderen Fällen durch geeignete Wahl der chemischen Bestandteile die Erscheinungen den allgemeinen Gesetzen unterzuordnen. Wir erblicken also in der Hypothese von Arrhenius eine für Elektrolyte geeignete Definition des Begriffs „chemischer Bestandteil“.

Als Anwendung der Gleichung 21) geben wir die elektromotorische Kraft an, welche zwischen zwei Stellen einer Flüssigkeit herrscht, die infolge verschiedener Konzentrationen C_1 und C_2 eine Differenz $\Pi_1 - \Pi_2$ ihrer chemischen Intensitäten zeigen, aber gleichen Druck und gleiche Temperatur besitzen. Man erhält aus Gleichung 11) S. 64

$$29) \quad \Delta = \kappa \alpha R \theta l \frac{C_1}{C_2}.$$

Heisst die Wertigkeit der Flüssigkeit w , so wird das Äquivalent α aus dem Mol m als $\alpha = m : w$ gefunden, und man erhält

$$29b) \quad \Delta = \frac{\kappa}{w} R_0 \theta l \frac{C_1}{C_2}.$$

Eine andere Anwendung der Gleichung 21) ist die Gibbs'sche Ableitung des Absorptionsgesetzes. Steht Gas über einer Flüssigkeit, die es absorbiert, so ist nach Eintritt des Gleichgewichts die Intensität des reinen Gases dieselbe wie die des absorbierten, gleichwie auch Druck und Temperatur beider Phasen ausgeglichen sind. Bezeichnen also C_0 und C_0' die Konzentrationen, m_0 m_0' die Molekulargewichte des Lösungs-

mittels in der flüssigen bez. in der dampfförmigen Phase, ebenso C_1 und C_1' die Konzentrationen, m_1 und m_1' die Molekulargewichte des Gases in der Lösung und im darüberstehenden Dampfraum und werden endlich durch A_0 , A_0' , A_1 , A_1' Funktionen des Druckes und der Temperatur dargestellt, so ist

$$A_0 + m_0 R_0 \log C_0 = A_0' + m_0' R_0 \log C_0', \quad A_1 + m_1 R_0 \log C_1 = A_1' + m_1' R_0 \log C_1'.$$

Insbesondere folgt für den Fall, dass der Dampf der Flüssigkeit einen verschwindenden Teildruck gegenüber dem Gase im Dampfraum besitzt, also letzteres die Konzentration $C_1' = 1$ zeigt,

$$\log C_1 = \frac{A_1' - A_1}{m_1 R_0}$$

$$C_1 = F(\theta, P).$$

Dass diese Funktion F des Druckes und der Temperatur bei geringer Absorption, also kleinem C_1 fast unabhängig ist vom Drucke, wie Henry fand, wird durch 26) S. 77 begründet. Bei kleinem C_1 ist nämlich A_1 gross gegen A_1' , und A_1 ändert sich nach jener Formel in verdünnten Lösungen sehr wenig mit dem Druck.

Die einfache chemische Reaktion.

Wir kehren zur Gleichung 1) S. 70 zurück:

$$1) \quad dE \leq \theta dS - PdV + \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n,$$

die für einen beliebigen Körper gilt, der Wärme- und Volumenergie aufnehmen und abgeben kann und n Bestandteile besitzt, die ihre Mengen unabhängig voneinander zu ändern vermögen. Wir wollen aber nun eine besondere Art von Veränderungen zwischen den Bestandteilen dieses Gemenges betrachten, nämlich die chemische Reaktion, deren Kennzeichen ist, dass zwischen den n Veränderungen stöchiometrische Abhängigkeiten bestehen. Während der Wasserzersetzung sind z. B. drei unabhängige Bestandteile nebeneinander in Betracht zu ziehen, Wasser, Sauerstoff und Wasserstoff. Diese bilden in jedem Augenblicke des Reaktionsverlaufs ein Gemenge, für das Gleichung 1) gilt; sie können sich zwar durch äussere Einflüsse voneinander unabhängig vermehren und vermindern, aber die chemische Reaktion beschränkt die Freiheit der drei Bestandteile dergestalt, dass, wenn man die Veränderung eines der drei Stoffe kennt und sicher ist, dass nur durch chemische Reaktion Veränderungen stattfinden, man auch die Veränderung jedes der drei Stoffe angeben kann.

Wir nennen die chemische Reaktion einfach, wenn, wie in diesem Beispiel, die gleichzeitig stattfindenden Massenänderungen derge-

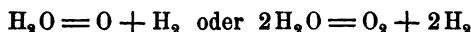
stalt verknüpft sind, dass durch die Änderung einer Masse die Änderungen aller übrigen bestimmt werden. Heissen die Molekulargewichte der Stoffe, deren Massen $M_1, M_2 \dots M_n$ sind, beziehungsweise $m_1, m_2 \dots m_n$, und treten zufolge der stöchiometrischen Beziehung $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_n$ Molen dieser Stoffe miteinander in chemische Reaktion, so kann man setzen

$$2) \quad dM_1 = \nu_1 m_1 dM_0, \quad dM_2 = \nu_2 m_2 dM_0, \dots \dots dM_n = \nu_n m_n dM_0.$$

Die Zahlen ν sollen die Umsatzzahlen der einzelnen Stoffe bei der Reaktion heissen. dM_0 bezeichnet eine Hilfsgrösse; wenn Wasserstoff an der Reaktion mit der Umsatzzahl 1 teilnimmt, so bedeutet dM_0 die während des Ablaufs der Reaktion in einem verschwindend kurzen Zeitteil entwickelte Wasserstoffmenge; andernfalls kann man sich irgend einen der entwickelten Stoffe mit Wasserstoff in eine einfache Reaktion versetzt denken, bei der dem Wasserstoff die Umsatzzahl 1 zukommt. Bei der Wasserzersetzung z. B. hätten wir, indem wir etwa Wasser, Sauerstoff und Wasserstoff mit 1, 2 und 3 indizieren, zu setzen

$$\begin{aligned} m_1 &= 18, & m_2 &= 32, & m_3 &= 2 \\ \nu_1 &= -2, & \nu_2 &= +1, & \nu_3 &= +2. \end{aligned}$$

Dadurch würde die stöchiometrische Beziehung



in der Weise der Formeln 2) dargestellt:

$$dM_1 = -2.18 \cdot dM_0, \quad dM_2 = 32 \cdot dM_0, \quad dM_3 = 2 \cdot dM_0,$$

und die chemische Bedeutung der Grösse dM_0 liegt hier auf der Hand.

Wir wollen M_0 , die Veränderliche, von der allein die ganze Reaktion abhängt, als Parameter der Reaktion bezeichnen.

Die Addition der Gleichungen 2) ergibt, wenn die Gesamtmasse mit M bezeichnet wird

$$2b) \quad dM = (m_1 \nu_1 + m_2 \nu_2 + \dots + m_n \nu_n) dM_0$$

wodurch M_0 durch M ersetzbar wird.

Durch die Substitutionen 2) wird 1) umgestaltet zu

$$3) \quad dE \leq \theta dS - P dV + \{ \Pi_1 \nu_1 m_1 + \Pi_2 \nu_2 m_2 + \dots + \Pi_n \nu_n m_n \} dM_0.$$

Den hier auftretenden Faktor von dM_0 , der mit Φ bezeichnet werde, können wir berechnen, wenn alle reagierenden Bestandteile vollkommene Gase sind und ein homogenes Gasgemisch bilden. Wir erhalten nach den Gleichungen 15) S. 74

$$4) \quad \Phi \geq (e_1 - \theta s_1 + R_1 \theta) \nu_1 m_1 + (e_2 - \theta s_2 + R_2 \theta) \nu_2 m_2 + \dots,$$

und nach den Gleichungen 18) bez. 19) S. 75 ergibt sich

$$5) \quad \Phi \geq E_0 + C_p \theta - S_0'' \theta - C_p \theta l \theta + R_0 \theta l P^N + \\ + R_0 \theta l (C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n})$$

$$5b) \quad \Phi \geq E_0 + C_p \theta - S_0'' \theta - C_p \theta l \theta + R_0 \theta l (p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_n^{v_n})$$

Hier ist nach Gleichung 6) S. 40 eingeführt

$$R_0 = m_1 R_1 = m_2 R_2 = \dots = 2 \text{ cal.: } ^\circ\text{C.},$$

und es bedeuten

$$6) \quad \begin{cases} E_0 = e_{01} v_1 m_1 + e_{02} v_2 m_2 + \dots \\ S_0'' = s_{01} v_1 m_1 + s_{02} v_2 m_2 + \dots \\ \quad + c_{p1} v_1 m_1 l R_1 + c_{p2} v_2 m_2 l R_2 + \dots \\ \quad = s_{01}'' v_1 m_1 + s_{02}'' v_2 m_2 + \dots \\ C_p = c_{p1} v_1 m_1 + c_{p2} v_2 m_2 + \dots \\ N = v_1 + v_2 + v_3 + \dots \end{cases}$$

Es ist also E_0 die Energie, S_0'' die Entropie eines Mols des reagierenden Gasgemisches für einen bestimmten Normalzustand, C_p ¹⁾ kann als Molekularwärme des Gemisches bei konstantem Druck, N als Summe der Umsatzzahlen bezeichnet werden. Da die gesamte Massenänderung

$$7) \quad dM = (m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots + m_n v_n) dM_0$$

beträgt, so kann nach Gleichung 3) der Ausdruck

$$8) \quad \frac{II_1 m_1 v_1 + II_2 m_2 v_2 + \dots + II_n m_n v_n}{m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots + m_n v_n} = II$$

als chemische Intensität der Reaktion bezeichnet werden.

Sind die Bestandteile nicht vollkommene Gase, bilden aber ein homogenes Gemisch, so ergibt sich nach Gleichung 21) S. 75

$$9) \quad \Phi \geq \varphi(\theta, P) + R_0 \theta l (C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}),$$

wo $\varphi(\theta, P)$ eine Funktion der Temperatur und des Druckes bezeichnet, welche den Wert bedeutet, den der Ausdruck

$$10) \quad \Phi = II_1 m_1 v_1 + II_2 m_2 v_2 + \dots + II_n m_n v_n$$

annimmt, wenn jede der Konzentrationen $C_1, C_2 \dots C_n$ gleich 1 ist.

Bilden die Bestandteile kein homogenes Gemisch, sondern gehören sie verschiedenen Phasen an, so hat man für jede einzelne Phase die obigen Gleichungen anzuwenden und zu addieren.

Die Formel 3) möge nun auf den Fall des chemischen Gleichgewichtes angewendet werden. Die Reaktion, die sich im Schosse des betrachteten Körpers zugetragen hat, sei beendet, Wärme- und Volum-

¹⁾ Der Index dürfte genügend vor Verwechslung mit den Bezeichnungen für die Konzentrationen schützen.

änderungen finden nicht mehr statt, die Energie ändert sich nicht mehr, trotzdem die Möglichkeit eines Fortschreitens oder eines Rückganges der Reaktion vorliegt und z. B. bei Änderung der Temperatur oder des Druckes zur Wirklichkeit werden würde.

Damit nun in Gleichung 3) die linke Seite $dE=0$ sei, welche Werte auch dM_0 , dS und dV haben, muss — wie die Wahl $dS=0$, $dV=0$ zeigt, — der Faktor von dM_0 , also die Grösse Φ , das Vorzeichen von dM_0 haben. Kann insbesondere dM_0 positiv wie negativ gewählt werden, ist mit andern Worten das chemische Gleichgewicht ein Gleichgewicht umkehrbarer Veränderungen oder kann die chemische Reaktion nach demselben stöchiometrischen Gesetz fortschreiten und auch zurückgehen, so ist

$$10b) \quad \Phi = \Pi_1 m_1 \nu_1 + \Pi_2 m_2 \nu_2 + \dots = 0,$$

oder, wenn A eine Konstante bezeichnet,

$$11) \quad l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}) = -\frac{E_0}{R_0 \theta} + \frac{C_p}{R_0} l\theta - lP^N + A$$

$$11b) \quad l(p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_n^{\nu_n}) = -\frac{E_0}{R_0} + \frac{C_p}{R_0} l\theta + A$$

im Falle sämtliche reagierenden Stoffe vollkommene Gase sind; andernfalls ist

$$12) \quad l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}) = \psi(\theta, P),$$

eine nicht näher bekannte Funktion des Druckes und der Temperatur.

Bevor wir zu den Anwendungen dieser wichtigen Formeln übergehen, bemerken wir, dass aus 11) durch Differentiation folgt

$$\frac{\partial}{\partial \theta} l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}) = \frac{E_0}{R_0 \theta^2} + \frac{C_p}{R_0 \theta} = \frac{1}{R_0 \theta^2} (E_0 + C_p \theta)$$

bei konstantem Druck.

Ersetzt man C_p durch $C_v + R_0 N$, wo C_v die Molekularwärme des Gemisches bei konstantem Druck bezeichnet, so ergibt eine einfache Umrechnung

$$13) \quad \frac{\partial}{\partial \theta} l\left(\frac{C_1}{\theta}\right)^{\nu_1} \left(\frac{C_2}{\theta}\right)^{\nu_2} \dots \left(\frac{C_n}{\theta}\right)^{\nu_n} = \frac{1}{R_0 \theta^2} (E_0 + C_v \theta).$$

Ein Blick auf die Formeln 6) zeigt, dass $E_0 + C_v \theta$ die Eigenenergie bezeichnet, die dem Gemisch zuwächst, wenn die Reaktion um ein Mol vorschreitet, also die negative Reaktionswärme bei konstantem Volum; dass ferner $E_0 + C_p \theta$ jene Eigenenergie vermehrt um die Ausdehnungsarbeit, also die negative Reaktionswärme bei konstantem Druck dar-

stellt. Bezeichnet man die negative Reaktionswärme bei konstantem Druck mit Q , so folgt

$$14) \quad Q = + R_0 \theta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} l(C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}).$$

Desgleichen folgt aus 11b)

$$14b) \quad Q = + R_0 \theta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} l(p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_n^{v_n}),$$

und entsprechende Gleichungen erhält man aus 13) für die negative Reaktionswärme bei konstantem Volum. Dass die Formeln 7) und 8) auf S. 49 besondere Fälle der jetzt abgeleiteten Gleichungen sind, springt in die Augen.

Die Gleichung 14) möge noch auf einem anderen, nicht nur für Gase gültigen Wege hergeleitet werden. Zunächst geht

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial S}{\partial P} dP + \frac{\partial S}{\partial M} dM$$

bei konstantem Druck und konstanter Temperatur über in

$$dS = \frac{\partial S}{\partial M} dM$$

d. i. nach 24) S. 76

$$15) \quad dS = - \frac{\partial \Pi}{\partial \theta} dM,$$

und die zuzuführende Wärmemenge ist

$$15b) \quad dQ = \theta dS = - \theta \frac{\partial \Pi}{\partial \theta} dM.$$

Ist nun der Differentialquotient $\partial \Pi : \partial \theta$ unabhängig von der Masse, so ergibt die Integration ganz wie S. 49

$$15c) \quad \Delta Q = - \theta \frac{\partial \Pi}{\partial \theta} \Delta M.$$

Nun besteht aber nach Gleichung 8), 9) und 10) die Beziehung

$$16) \quad \Pi = \Pi_0(\theta, P) + R_0 l(C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}),$$

wenn in Konsequenz der Gleichungen $R_1 m_1 = R_2 m_2 = \dots = R_0$ auch

$$17) \quad R_0 = R(m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots + m_n v_n)$$

gesetzt wird und Π_0 den Wert bezeichnet, den Π bei $C_1 = C_2 = \dots = 1$ annimmt. Differenziert man partiell nach θ , so ergibt sich

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \theta} = \frac{\partial \Pi_0}{\partial \theta} + R l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}).$$

Da im Falle des Gleichgewichts $\Pi = 0$ ist, also

$$\Pi_0 = -R\theta l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}),$$

so folgt, wenn man nun die den Gleichgewichtszustand bestimmenden, also von θ abhängigen Konzentrationen unter C versteht,

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \theta} = -\theta R \frac{\partial}{\partial \theta} l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}),$$

daher

$$18) \quad \Delta Q = +R\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}) \cdot \Delta M.$$

Die Wärmemenge, welche bei der Bildung eines Mols

$$\Delta M = m = m_1 \nu_1 + m_2 \nu_2 + \dots + m_n \nu_n$$

zuzuführen ist, wird hiernach mit Rücksicht auf 17)

$$18b) \quad Q = +R_0 \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}),$$

wie Gleichung 14), die auf einem andern, nur für Gase gültigen Wege hergeleitet worden war, ebenfalls aussagt.

Dieser Beziehung zufolge schreitet, wie van't Hoff bemerkt hat, jede chemische Reaktion, die mit Wärmeverbrauch verbunden ist, mit steigender Temperatur vor, während jede mit Wärmeentwicklung verbundene bei steigender Temperatur zurückgeht.

Die Wärmezufuhr bei konstantem Volum findet sich nach früherer Regel aus 13) als

$$19) \quad Q' = R_0 \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}) - R_0 N' \theta,$$

wenn N' Molen Gas bei der Reaktion gebildet werden.

Bei der Integration der Gleichungen 18b) und 19) ist zu beachten, dass die Reaktionswärme von der Reaktionstemperatur abhängt (vergl. S. 10).

Jede der beiden Herleitungen der Gleichung 13) lässt sich, entsprechend umgeändert, benutzen, um die entsprechende Gleichung zu beweisen

$$20) \quad V_0 = -R_0 \theta \frac{\partial}{\partial P} l(C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}),$$

in der $V_0 = NR_0\theta:P$ das Volum von soviel Molen im Gaszustande bedeutet, als die Summe N der Umsatzzahlen bezeichnet. Die Formel folgt ebenso wie 14) durch Differentiation von 11), aber auch allgemein für nicht-gasförmige Körper mit Hilfe der Formeln 24) S. 76, nämlich

$$\frac{\partial \Pi}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial M}.$$

An die Gleichung 14) kann man noch eine bemerkenswerte Folgerung anknüpfen. Verläuft eine umkehrbare Reaktion ohne Wärmeentwicklung, so lässt sich zunächst nur schliessen, dass das Konzentrationsprodukt $C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}$ bei der Reaktionstemperatur ein Maximum oder Minimum ist, und Entsprechendes gilt für 20). Wenn sich aber auch bei Änderung der Reaktionstemperatur keine Wärmetönung zeigt, so ist das Konzentrationsprodukt unabhängig von der Temperatur; und wenn auch bei Druckänderungen keine Volumveränderung eintritt, so ist das Konzentrationsprodukt auch unabhängig vom Druck, also überhaupt eine Konstante. Gilt dies auch für verschieden hohe Konzentrationen, also unabhängig von den Werten der C , so bleibt keine Möglichkeit, als dass diese sich tilgen, d. h. das Konzentrationsprodukt 0 und sein Logarithmus 1 ist; mit anderen Worten, es findet dann überhaupt keine Reaktion statt, die Endprodukte der Reaktion sind von den anfangs in Reaktion tretenden Stoffen nicht verschieden, zu jedem C^{+v} findet sich ein C^{-v} vor.

Da nun nach der schon von Hess bemerkten Erscheinung der Thermoneutralität verdünnte Salzlösungen in vielen Fällen beim Vermischen keine Wärmetönung ergeben, so gelangt man zu der Annahme, dass in diesen Fällen auch überhaupt keine Reaktion stattfindet, oder dass solche Salzlösungen aus Stoffen bestehen, die beim Vermischen gar nicht verändert werden. Diese Bestandteile findet man in den Ionen; die gelösten Salze sind in ihre Ionen dissociert anzunehmen, wenn ihre Lösungen beim Vermischen keine Wärme entwickeln.

Das chemische Gleichgewicht.

Nach Gleichung 12) S. 82 kann eine umkehrbare chemische Reaktion nur dann zum Stillstand kommen, im Gleichgewicht stehen, wenn das aus den Konzentrationen und Umsatzzahlen der reagierenden Bestandteile gebildete Produkt

$$1) \quad C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}$$

einen gewissen von Temperatur und Druck abhängigen Wert besitzt.

Die Konzentration eines Bestandteils in einem homogenen Gemisch ist das Verhältnis der Anzahl N seiner Molen zu der Gesamtzahl $N_1 + N_2 + \dots + N_n$ aller in der Phase (nicht im System) vorhandenen:

$$C = \frac{N}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}$$

nach Gleichung 9) S. 41. Da sich nun die Summe aller Molen nicht ändert, so ist auch das Produkt

$$2) \quad N_1^{v_1} N_2^{v_2} \dots N_n^{v_n}$$

eine nur von Temperatur und Druck abhängige Grösse. Die hier auftretenden Grössen N , die sich bei fortschreitender Reaktion ändern, können als die nach Molen gemessenen Mengen der reagierenden Bestandteile bezeichnet werden. Jeder andere Bestandteil ist also nach einer anderen Masseinheit, seinem Mol, zu messen.

Sind alle reagierenden Bestandteile des Systems Gase, so kann auch behauptet werden (Gleichung 11b S. 82), dass das Produkt

$$3) \quad p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_n^{v_n}$$

der mit den Umsatzzahlen potenzierten Teildrucke einen von der Temperatur allein abhängigen, vom Druck unabhängigen Wert haben muss.

Da während fortschreitender Reaktion die Mengen einzelner Bestandteile zunehmen, die der anderen sich vermindern, so sind immer einige Umsatzzahlen positiv, andere negativ. Sind nun $v_a v_b \dots$ die absoluten Werte jener, $v_a v_b \dots$ aber die absoluten Werte der negativen Umsatzzahlen, so lässt sich jedes der charakteristischen Produkte 2) und 3) als Quotient zweier derartigen Produkte schreiben, z. B. das erstere in der Form

$$4) \quad \frac{N_a^{v_a} N_b^{v_b} \dots}{N_a^{v_a} N_b^{v_b} \dots}$$

Im Zähler stehen die Anzahlen der Molen aller zunehmenden, im Nenner die Anzahlen der Molen aller abnehmenden Bestandteile.

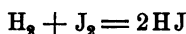
Eine für viele Anwendungen bequeme Gestalt erhält dieser Ausdruck, wenn die Bestandteile nicht nach Molen m , sondern nach Reaktionsäquivalenten νm gemessen werden, so dass von allen Bestandteilen in gleichen Zeiten gleiche Anzahlen dieser Einheiten umgewandelt werden.

Sind anfangs $A, B \dots$ Äquivalente der an Menge zunehmenden, dagegen $A, B \dots$ Äquivalente der abnehmenden Bestandteile vorhanden gewesen, so sind nach Verlauf der Reaktion $A + x, B + x, \dots$ Äquivalente jener und $A - x, B - x$ Äquivalente dieser entstanden, wenn x die Zahl der umgewandelten Äquivalente bezeichnet, also mit fortschreitender Reaktion wächst. Bezeichnet man noch der Einfachheit halber die absoluten Werte der Umsatzzahlen mit a, b, \dots bez. α, β, \dots , so entsteht die Behauptung, dass im chemischen Gleichgewicht

$$5) \quad (A + x)^a (B + x)^b \dots = K (A - x)^\alpha (B - x)^\beta \dots$$

sein muss, wo K eine Funktion des Druckes und der Temperatur ist. Die Bestimmung des chemischen Gleichgewichts ist darnach unter allen Umständen von der mathematischen Aufgabe abhängig gemacht, eine algebraische Gleichung aufzulösen. In dieser Form ist das Ergebnis des vorigen Abschnitts unabhängig von den dort benutzten Grundlagen von Guldberg und Waage 1867 gefunden und seitdem in wichtigen Fällen bestätigt worden, von denen einige typische Beispiele hier behandelt werden sollen.

Bei der Bildung und Zersetzung des Jodwasserstoffes nach der Formel



ist, wenn Jodwasserstoff, Wasserstoff und Jod mit 1, 2 und 3 indiziert werden, in den Ausdruck 3) einzusetzen

$$\nu_1 = 2, \nu_2 = -1, \nu_3 = -1,$$

und man erhält, unter K eine vom Druck unabhängige Funktion der Temperatur verstehend,

$$6) \quad \frac{p_1^2}{p_2 p_3} = K.$$

Ist nun anfangs ein Volum mit soviel Wasserstoff und Jod beschickt, dass die Teildrucke p_H und p_J sind, und das Mischungsverhältnis

$$7) \quad z = p_J : p_H$$

ist, so wird, nachdem die sehr langsam verlaufende Reaktion zum Stillstand gelangt ist, ein Teil jedes der Stoffe zur Bildung von Jodwasserstoff beigetragen haben, und aus stöchiometrischen Gründen ist

$$8) \quad p_H = p_2 + \frac{p_1}{2}, \quad p_J = p_3 + \frac{p_1}{2}.$$

Sei x das Verhältnis des noch freien zum ursprünglich eingebrachten Wasserstoff

$$9) \quad x = \frac{p_2}{p_H};$$

sei ferner P der Gesamtdruck des in chemischem Gleichgewicht stehenden Gemenges

$$10) \quad P = p_1 + p_2 + p_3;$$

dann folgt aus den Gleichungen 8) bis 10)

11) $p_1 = 2p_H(1-x)$, $p_2 = p_H \cdot x$, $p_3 = p_J - p_H + p_H x$, $P = p_H + p_J$ und Gleichung 6) wird

$$12) \quad \frac{4(1-x)^2}{x\left(\frac{p_J - p_H}{p_H} + x\right)} = K.$$

Wird anfangs mit gleichviel Wasserstoff und Jod oder wird anfangs nur mit Jodwasserstoff beschickt, so kann nach Lemoine's Versuchen x zu etwa 0,28 angenommen werden (Nernst). Dadurch wird aber $K = 4 \cdot 0,72^2 : 0,28^2 = 26,45$ und möge zu $\frac{80}{3}$ gerechnet werden. Ist so für eine Mischung der Gleichgewichtszustand beobachtet worden, so ist er für jede bekannt. Mit Hilfe von 7) schreiben wir nämlich Gleichung 12) in der Form

$$4(1-x)^2 = Kx(z-1+x) \\ 13) \quad (K-4)x^2 + Kxz - (K-8)x - 4 = 0.$$

Hieraus kann zu jedem z das zugehörige x durch Auflösung einer Gleichung 2. Grades ermittelt werden, wie es Nernst gethan hat. Er findet z. B. zu

$z = 1,000$	0,784	0,527	0,258
$x = 0,280$	0,373	0,534	0,754

während von Lemoine beobachtet wurde

$x = 0,240$ bis $0,290$	0,350	0,547	0,774.
-------------------------	-------	-------	--------

Einfacher verläuft die Rechnung, wenn zu einigen x die zugehörigen z berechnet und dann die übrigen interpoliert werden. Am übersichtlichsten und der Genauigkeit der Beobachtungen angemessen ist aber die für chemische Zwecke noch zu wenig beachtete graphische Darstellung. Betrachtet man x und z als rechtwinklige Koordinaten, so stellt Gleichung 13) eine Kurve 2. Ordnung dar. Verschiebt man die x -Achse so, dass

$$z = z' + \frac{K-8}{K}$$

gesetzt wird, so heisst die Gleichung

$$14) \quad (K-4)x^2 + Kxz' - 4 = 0,$$

bedeutet also eine Hyperbel, deren Asymptoten

$$x = 0 \text{ und } \frac{z'}{x} = -\frac{K-4}{K}$$

sind, und welche die Gerade $z' = 0$ in den zwei Punkten $x = \pm 2 : \sqrt{K-4}$ schneidet. Auch geht sie durch den Punkt $x = 1, z = 0$ und trifft überhaupt die x -Achse in den beiden Schnittpunkten $x = (K-8 \pm K) : 2(K-4)$, d. h. in dem Punkte $x = 1$ und im Punkte $x = -4 : (K-4)$.

Unter Einhaltung des oben angegebenen, von Nernst gewählten Zahlenwertes für K ergibt sich der in Fig. 6 dargestellte Verlauf

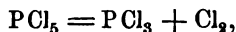
der Kurve. Setzt man $p_H = 1$, so werden alle in Frage kommenden Drucke in der Figur durch Strecken dargestellt

$$\begin{aligned} 15) \quad P &= 1 + z, \quad p_H = 1, \quad p_J = z, \\ p_1 &= 2(1 - x), \quad p_2 = x, \quad p_3 = z - (1 - x). \end{aligned}$$

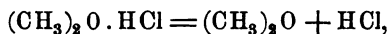
In dem soeben behandelten Beispiele ändert das Gasgemisch während der Reaktion bei vorgeschriebenem Volum den Druck nicht oder bei unveränderlich erhaltenem Druck das Volum nicht, so lange die Temperatur erhalten bleibt; denn es bilden sich ja aus je 2 Volumen (oder aus 2 Molekeln) der elementaren Bestandteile 2 Volume Jodwasserstoff. Im allgemeinen wird aber durch Dissociation eines Gases in gasförmige Bestandteile, wie durch den umgekehrten Vorgang das Volum geändert. So bei der Dissociation des Stickstoffdioxyds



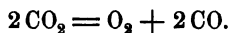
des Phosphorpentachlorids



des Chlorwasserstoffmethyläthers in Salzsäure und Methyläther



oder beim Zerfall des Kohlendioxyds



Wenn von N Molekeln eines Stoffes N zerfallen, jede in n Molekeln, so sind schliesslich $N - N + nN = N + (n - 1)N$ Molekeln vorhanden. Wird dabei das Volum V ungeändert erhalten, so geht der Druck P_0 des ursprünglich unzerfallenen Stoffes in den Druck P des beim Zerfall entstandenen Gasgemisches über. Nach Gleichung 7) S. 40 gilt bei der Temperatur θ

$$P_0 V = NR_0 \theta, \quad P V = [N + (n - 1)N] R_0 \theta$$

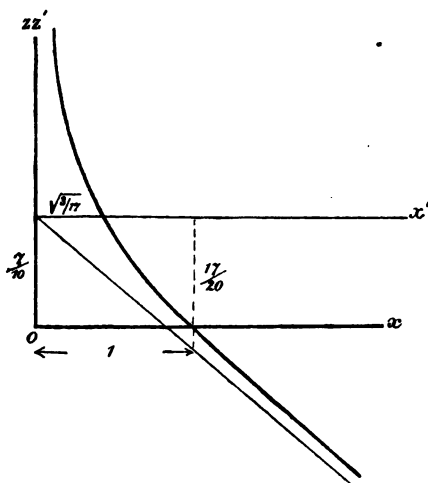


Fig. 6.

$$16) \quad \frac{P}{P_0} = 1 + (n-1)\gamma,$$

wobei das Verhältnis

$$17) \quad \gamma = N:N$$

als Dissociationsgrad bezeichnet wird. Nennt man nun den Teildruck, den der nicht zerfallene Teil des ursprünglichen Stoffes ausübt, p , den Teildruck jedes der aus einer Molekel zu gleichen Teilen entstandenen n Dissociationsprodukte p' , so ist

$$18) \quad P_0 = p + p',$$

$$19) \quad P = p + np',$$

$$20) \quad \frac{P}{P_0} = \frac{p + np'}{p + p'}, \quad \frac{P - P_0}{P_0} = \frac{(n-1)p'}{p + p'}$$

und daraus folgt mittels 16)

$$21) \quad \gamma = \frac{p'}{p + p'}, \quad p' = \frac{p\gamma}{1 - \gamma}$$

$$22) \quad p = P \frac{1 - \gamma}{1 + (n-1)\gamma} = P_0(1 - \gamma)$$

$$22b) \quad p' = P \frac{\gamma}{1 + (n-1)\gamma} = P_0\gamma$$

Wird bei der Dissociation statt des Volums der Druck konstant auf P_0 erhalten, so dass das Volum von V_0 auf V übergeht, so folgt aus den Gleichungen

$$P_0 V_0 = NR_0\theta, \quad P_0 V = [(N + (n-1)N)]R_0\theta$$

für den Dissociationsgrad die Beziehung

$$\frac{V}{V_0} = 1 + (n-1)\gamma = \frac{\delta_0}{\delta},$$

wo δ_0 und δ die Dichtigkeiten vor und nach der Dissociation bezeichnen, z. B. gemessen in Bezug auf atmosphärische Luft. Daraus ergibt sich weiter

$$\gamma = \frac{\delta_0 - \delta}{(n-1)\delta}$$

$$p = P \frac{n\delta - \delta_0}{(n-1)\delta_0} = P_0 \frac{n\delta - \delta_0}{(n-1)\delta}$$

$$p' = P \frac{\delta_0 - \delta}{(n-1)\delta_0} = P_0 \frac{\delta_0 - \delta}{(n-1)\delta}.$$

Auch kann man, indem man unter δ' die Dichtigkeit, die bei völliger Dissociation, bei $\gamma = 1$, sich zeigen würde, versteht,

$$\delta' = \delta_0 : n$$

und demnach

$$p = Pn \frac{\delta - \delta'}{(n-1)\delta_0} = P_0 n \frac{\delta - \delta'}{(n-1)\delta}$$

setzen.

Aus den Gleichungen

$$pV = RM\theta, \quad p'V = R'M'\theta$$

ergibt sich die Masse M des noch im ursprünglichen Zustande vorhandenen Stoffes und die Masse M' jedes der n durch Dissociation abgespaltenen gleichen Teile, wenn mit R die spezifische Gaskonstante des nicht dissociierten Stoffes, mit R' die eines solchen Dissociationsproduktes bezeichnet wird. Man findet

$$M = \frac{PV}{R\theta} \frac{(n\delta - \delta_0)}{(n-1)\delta_0} = \frac{PV}{R\theta} n \frac{(\delta - \delta')}{(n-1)\delta_0}, \quad M' = \frac{PV}{R'\theta} \frac{(\delta_0 - \delta)}{(n-1)\delta_0}.$$

Nach dem Dissociationsgesetze muss der Ausdruck 3) bei Eintritt des Gleichgewichts eine Grösse K sein, die nur von der Temperatur abhängt; wenn also alle abgespaltenen Molekeln gleichartig sind, muss

$$23) (np')^n p^{-1} = K, \quad p'^n = K' \cdot p$$

sein, wobei $K' = K : n^n$ eine neue Konstante darstellt. Die Abhängigkeit zwischen p' und p kann demnach durch eine höhere Parabel, im Falle $n = 2$ durch eine gewöhnliche Parabel (Fig. 7) dargestellt werden, der die Grössen P und P_0 dann auch leicht, z.B. durch Parallelenziehen, entnommen werden können.

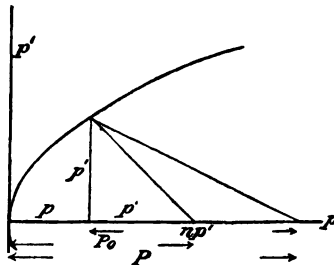


Fig. 7.

Gibbs hat diese Theorie zuerst geprüft, indem er zeigte, dass beim Zerfall des Stickstoffhyperoxyds N_2O_4 in zwei Molekeln NO_2 der Ausdruck

$$\log p^{-1} (2p')^2 = \log P \cdot 2 \frac{(\delta_0 - \delta)^2}{\delta_0 (\delta - \delta')}$$

sich als die in Gleichung 11) S. 82 enthaltene Temperaturfunktion erweist, und diesen Ausdruck nach sorgfältigen Beobachtungen von Deville und Troost berechnete.

Der Zusammenhang zwischen P und p kann auch recht über-

sichtlich in folgender Weise dargestellt werden. Aus 19) und 23) folgt

$$P - p = \sqrt[n]{Kp},$$

24)

$$(P - p)^n = K \cdot p.$$

Man erkennt leicht nach den gewöhnlichen Methoden, dass 24) eine Kurve darstellt, die in nachstehender Weise (Fig. 8) bei $p=0$ in Richtung der P verläuft und dann allmählich so abbiegt, dass sie bei $p=\infty$ unter 45° gegen die p -Achse geneigt ist. Im Falle $n=2$ ist sie eine gewöhnliche Parabel, deren Achse unter 45° gegen die p -Achse geneigt ist. In diesem Falle lässt sich auch γ sogleich der Figur entnehmen.

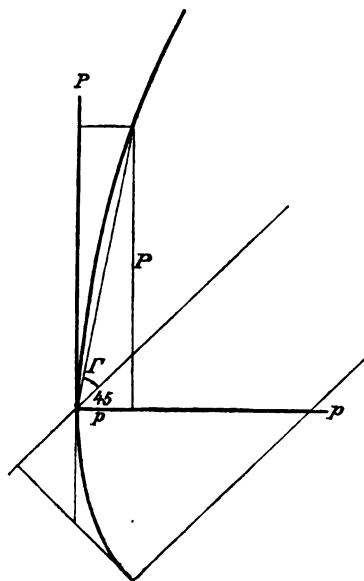


Fig. 8.

Wegen 22) $p = P(1 - \gamma) : (1 + \gamma)$ ist γ die Tangente des Winkels Γ , den der Fahrstrahl eines Punktes (p, P) mit der Richtung der Parabelachse bildet.

Die Abhängigkeit des Dissociationsgrades γ von der Temperatur ergibt sich durch Substitution von 22) und 22b) in 23):

$$P_0^{n-1} \cdot \gamma^n = (1 - \gamma)K'.$$

Wenn man die Logarithmen beider Seiten differenziert, ergibt sich

$$\frac{n}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} = \frac{\partial \log K}{\partial \theta} - \frac{1}{1 - \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$$

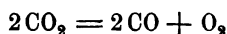
$$\frac{\partial \gamma}{\partial \theta} = \frac{\partial \log K}{\partial \theta} \cdot \frac{\gamma(1 - \gamma)}{n(1 - \gamma) + \gamma}.$$

Da γ ein echter Bruch ist, hat $\frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$

immer das Vorzeichen des ersten Faktors der rechten Seite, der Dissociationsgrad steigt und fällt mit

der Konstanten K , deren Abhängigkeit von der Temperatur aus Gleichung 11b) bez. 14b) S. 82 zu ersehen ist. Steigt K mit der Temperatur und geht die Dissociation zwischen den Temperaturen θ_1 und θ_2 angenähert vollständig vor sich, so hat die Kurve, die den Zusammenhang zwischen γ und θ darstellt, etwa den in Fig. 9 dargestellten Verlauf.

Der Verlauf ist von Le Chatelier bei der Dissociation des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff



näher untersucht worden. Die Umsatzzahlen der 3 Bestandteile sind hier bez.

$$\nu_1 = -2, \nu_2 = 2, \nu_3 = 1$$

und für die Teildrucke, die bez. p_1 , p_2 und p_3 heissen mögen, gilt, wenn anfangs nur Kohlensäure vorhanden ist, die Gleichung

$$p_2 = 2p_3.$$

Ausserdem ist der Gesamtdruck

$$P = p_1 + p_2 + p_3.$$

Da hier 2 Molekeln in 3 zerfallen, ist bei Anwendung der Formeln 16) bis 23) zu setzen

$$n = \frac{3}{2}, \quad p' = 2p_3 = p_2, \quad p = p_1,$$

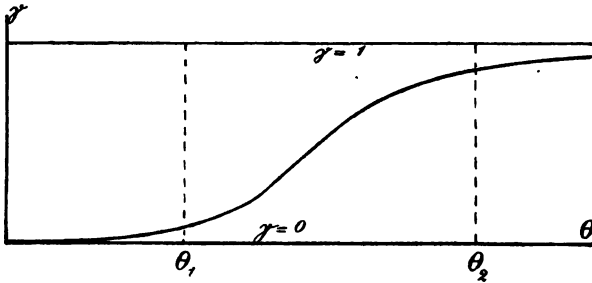


Fig. 9.

und es ergibt sich der Dissociationsgrad nach Gleichung 21)

$$\gamma = \frac{p_2}{p_1 + p_2};$$

ferner findet man

$$2p_3 = p_2 = P \frac{2\gamma}{2 + \gamma}, \quad p_1 = P \frac{2(1 - \gamma)}{2 + \gamma}.$$

Hierdurch geht Gleichung 11b) S. 82 über in

$$l \left(\frac{2 + \gamma}{2(1 - \gamma)} \right)^2 \left(\frac{2\gamma}{2 + \gamma} \right)^2 \left(\frac{\gamma}{2 + \gamma} \right) P = - \frac{E_0}{R_0 \theta} + \frac{C_p}{R_0} l \theta + A$$

$$l \frac{\gamma^3}{(2 + \gamma)(1 - \gamma)^2} = \frac{C_p}{R_0} l \theta - l P - \frac{E_0}{R_0 \theta} + A.$$

Berechnet man sich nun zunächst eine Tabelle, die zu den Werten $\gamma = 0$ bis $\gamma = 1$ den links stehenden Logarithmus kennen lehrt und

umgekehrt zu jedem Werte des letzteren die Zahl γ abzulesen gestattet, so kann für jeden Druck P und jede Temperatur θ der Dissoziationszustand, also γ , gefunden werden. Es müssen nur beobachtet sein 1) die spezifischen Wärmen der 3 Bestandteile bei konstantem Druck, woraus nach Gleichung 6) S. 81 die Zahl C_p folgt; 2) die Reaktionswärme Q für eine beliebige Temperatur θ bei konstantem Druck, woraus nach

$$Q = E_0 + C_p \theta$$

(vergl. die Ableitung der Gleichung 14) S. 82) die Konstante E_0 folgt; 3) ein einziger Wert von γ , wie er sich zu einem bestimmten θ und P ergibt, — um nämlich die Konstante A berechnen zu können. Die von Le Chatelier gewählten Werte sind aus mehrfachen Gründen zu beanstanden, weshalb auf eine weitere Verfolgung der interessanten Untersuchung hier verzichtet werden muss. Überhaupt soll wegen der Mängel, die den experimentellen Unterlagen noch anhaften, hier kein Beispiel zu den Gleichungen 14) durchgeführt werden, obschon diese weittragende Anwendungen gefunden haben, auch in ihren Anwendungen auf Heizgase, schlagende Wetter u. dergl. technische Bedeutung zu erlangen versprechen.

Zerfällt ein Elektrolyt in seine Ionen, wie es nach der Hypothese von Arrhenius in Lösungen des Elektrolyten der Fall ist, so ergibt sein Dissoziationsgrad $\gamma = \mu : \mu_\infty$ (vergl. S. 66) die Konzentration jedes Ions. Sind n Molen des Elektrolyten in Lösung, so sind von jedem Ion γn Molen vorhanden und unzersetzt blieben $(1 - \gamma)n$. Ist n_0 die Zahl der Molen des Lösungsmittels, so muss, da die Umsatzzahlen der Ionen $+1$ und die des Elektrolyten -1 sind, der Ausdruck

$$\left(\frac{\gamma n}{n_0 + (1 + \gamma)n} \right) \cdot \left(\frac{\gamma n}{n_0 + (1 + \gamma)n} \right) \cdot \left(\frac{(1 - \gamma)n}{n_0 + (1 + \gamma)n} \right)^{-1} = K'$$

eine nur von Temperatur und Druck abhängige Grösse sein. Ist die Lösung hochverdünnt, n_0 sehr gross gegen n , so folgt

$$\frac{\gamma^2}{1 - \gamma} \frac{n}{n_0} = K'.$$

Endlich darf $\frac{n_0}{n}$ der Verdünnung v d. h. dem Volum, auf das 1 Gramm oder auch auf das ein Mol des Salzes gebracht worden ist, proportional gesetzt werden:

$$25) \quad \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma)v} = K.$$

Hieraus folgt der positive Bruch γ durch Auflösung der Gleichung

$$\gamma^2 + K\gamma v - Kv = 0:$$

$$\gamma = \frac{Kv}{2} \left\{ \sqrt{\frac{4}{Kv} + 1} - 1 \right\}.$$

Die Abhängigkeit zwischen Dissociationsgrad γ und Verdünnung v wird durch eine Hyperbel dargestellt, die im Koordinatenanfang die γ -Achse berührt (Fig. 10).

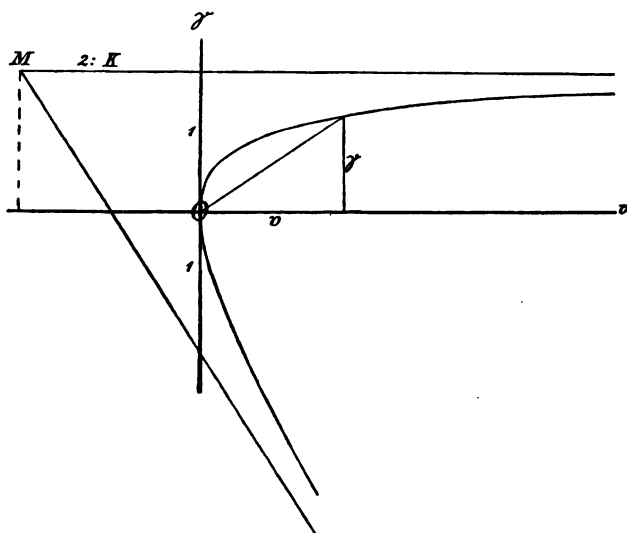


Fig. 10.

Die Formel wird durch zahlreiche Beobachtungen bestätigt, z. B. durch folgende von van't Hoff und Reicher herrührende Reihe. Für Essigsäure von 19°,1 wurde γ als Verhältnis der elektrischen molekularen Leitfähigkeit zu der bei unendlicher Verdünnung, also bei völliger Dissociation, beobachtet. Bei den Verdünnungen einer Grammmolekel Essigsäure auf

9,269 1 4- 16- 64- 256- 1024 mal 9,269 1

war die molekulare Leitfähigkeit bezogen auf Quecksilber

4,69 9,38 18,6 35,9 67,4 122×10^{-7} .

Da bei unendlicher Verdünnung sich 335×10^{-7} als molekulare Leitfähigkeit herausstellte, so war der Dissociationsgrad in Prozenten, also

100 $\gamma =$ 1,40 2,80 5,55 10,7 20,1 36,4.

Es folgt hieraus nach Gleichung 25) der Wert $\log K$. Er hat die Kennziffer -5 und die Mantissen ergeben sich

$$331 \quad 337 \quad 342 \quad 335 \quad 329 \quad 341$$

Der Wert K erweist sich also wirklich unabhängig von γ und v .

Führt man statt des Dissociationsgrades γ das Verhältniss der molekularen Leitfähigkeit μ zu dem entsprechenden Werte μ_∞ bei unbegrenzter Verdünnung ein und dann statt μ die spezifische Leitfähigkeit $\sigma = \mu n$, also

$$\gamma = \frac{\mu}{\mu_\infty} = \frac{\mu n}{\mu_\infty n} = \frac{\sigma}{\mu_\infty n}$$

so geht die obige Gleichung $n\gamma^2 : (1 - \gamma) = K' n_0$ über in

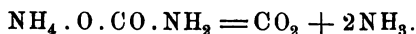
$$\sigma^2 + n_0 K' \mu_\infty \sigma - n_0 K' \mu_\infty^2 n = 0$$

oder

$$\left(\sigma + \frac{1}{2} n_0 K' \mu_\infty \right)^2 = K' n_0 \mu_\infty^2 \left(n + \frac{1}{4} n_0 K' \right).$$

Der Zusammenhang zwischen n und σ wird also durch eine Parabel dargestellt, welche die n -Achse im Nullpunkt unter einem Winkel schneidet, dessen Tangente μ_∞ ist. In der That zeigen die Beobachtungen von F. Kohlrausch ein solches Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit bei hohen und noch bei mässigen Verdünnungen. Dass die Formel für konzentriertere Lösungen nicht anwendbar ist, geht aus ihrer Ableitung hervor.

Zerfällt ein fester Körper bei der Verdampfung in mehrere Gase, so sind auf die feste wie auf die gasförmige Phase die Gleichungen S. 82 anzuwenden. Da aber die Konzentration des festen Stoffes 1 ist, so kommt nur das Gasgemisch weiter in Betracht. Das karbaminsaure Ammoniak z. B. dissociiert in Kohlensäure und Ammoniak nach der Formel



Ist p_1 der Teildruck der Kohlensäure, p_2 der des Ammoniaks, so muss

$$p_1 p_2^2 = K$$

eine Grösse sein, die sich nur mit der Temperatur ändert. Ist der Gesamtdruck P nur durch die Zersetzungsprodukte gebildet, deren Teildrucke in diesem Falle p_1' und p_2' sein mögen, so ist

$$P = p_1' + p_2', \quad p_2' = 2p_1'$$

also

$$p_1' = \frac{P}{3}, \quad p_2' = \frac{2P}{3}, \quad K = \frac{4P^3}{27}.$$

Befinden sich aber in dem Zersetzungsraume neben dem Karbaminat noch Kohlensäure oder Ammoniak schon bevor die Dissociation beginnt, so bilden sich bis zum Eintritte des Gleichgewichtszustandes andere Teildrucke aus, die jedoch der Gleichung

$$p_1 p_2^2 = \frac{4P^3}{27}$$

genügen müssen, wo wieder

$$P = p_1 + p_2$$

den nur von der Temperatur abhängigen Gesamtdruck bezeichnet.

Von Isambert ist diese Konsequenz der Theorie geprüft worden. Er beobachtete bei 34°C. und einem Gesamtdruck von 17,0 mm Quecksilbersäule die Teildrucke bei verschiedenen anfänglichen Überschüssen

von Kohlensäure oder von Ammoniak und fand für $\sqrt[3]{\frac{4}{27} p_1 p_2^2}$ statt 17,0 die Werte

$$17,0 \quad 16,5 \quad 16,7 \quad 18,1.$$

Bei 42°C. und dem Gesamtdruck 28,8 ergaben sich für jene Kubikwurzeln bei verschiedenen Anfangszuständen die Zahlen

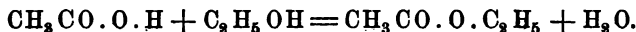
$$28,9 \quad 28,4 \quad 28,6 \quad 29,2.$$

Anders würde die Wirkung eines für die Reaktion indifferenten, anfangs beigemischten Gases sein. Ist dessen Teildruck p_0 , so müsste nach Formel 3)

$$p_0^0 p_1 p_2^2 = K = \frac{4P^3}{27}, \quad P = p_0 + p_1 + p_2$$

sein, d. h. die Beimengung ist ohne Einfluss auf das Verhältnis zwischen p_1 und p_2 .

Werden n Molen Alkohol mit 1 Mol Essigsäure zusammengebracht, so bilden sich in sehr langsam verlaufender Reaktion Ester und Wasser nach der Gleichung



Nach Beendigung der Reaktion sind alle 4 Stoffe vorhanden. Haben sich nämlich x Molekeln umgesetzt und ist anfänglich weder Wasser noch Äthylacetat vorhanden, so muss nach Formel 5)

$$\frac{(n-x)(1-x)}{x^2}$$

eine Konstante sein, die den Beobachtungen gemäss gleich $\frac{1}{4}$ ist. Aus

$$4(n-x)(1-x) = x^2$$

folgt, da zum Wert $n=0$ der Wert $x=0$ gehört,

$$= x \frac{2}{3} (n+1 - \sqrt{n^2 - n + 1}).$$

Hiernach findet man

bei $n=0,05$	0,20	0,50	1,0	2	4	8	500
$x=0,05$	0,19	0,42	0,67	0,85	0,93	0,95	1,00

während Berthelot und Péan de St. Gilles beobachteten

$x=0,05$	0,19	0,43	0,67	0,84	0,90	0,97	1,00
----------	------	------	------	------	------	------	------

Weitere Beispiele geben:

Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. 1. Aufl. 2. Bd. Lpz. 1887.

Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1893.

Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. Paris 1888. Auch in Annales des mines 1888.

van't Hoff, Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

Der Gefrier- und Siedepunkt, sowie der Dampfdruck hochverdünnter Lösungen.

In einem geschlossenen Raume befinde sich eine Lösung mit ihrem Dampfe. Sind n Molen des Lösungsmittels in der Lösung, n' im Dampfe, ferner n_1 Molen des gelösten Stoffes, der kurz als Salz bezeichnet werden möge, in Lösung, n_1' im Dampfe, so sind nach Gleichung 9) S. 41 die Konzentrationen in der flüssigen Phase $n:(n+n_1)$ und $n_1:(n+n_1)$, die im Dampfe $n':(n'+n_1')$ und $n_1':(n'+n_1')$. Nach Gleichung 21) S. 75 folgen die chemischen Intensitäten bez.

$$1) \quad \begin{cases} \Pi = \Pi^* + R\theta l \frac{n}{n+n_1}, & \Pi_1 = \Pi^* + R_1\theta l \frac{n_1}{n+n_1}, \\ \Pi' = \Pi^* + R'\theta l \frac{n'}{n'+n_1'}, & \Pi_1' = \Pi_1'^* + R_1'\theta l \frac{n_1'}{n'+n_1'}, \end{cases}$$

vorausgesetzt, dass nur umkehrbare Vorgänge im Systeme in Betracht gezogen werden. Dabei bedeutet θ die Temperatur aller Teile des Systems, die mit * indizierten Grössen geben die bez. Intensitäten an, wie sie sich bei der Konzentration 1 zeigen würden, und die Konstanten R hängen mit der Gaskonstanten $R_0 = 2 \text{ cal.} : ^\circ\text{C.}$ nach der Gleichung 6) S. 40 in der Weise zusammen, dass

$$2) \quad mR = m'R' = m_1 R_1 = m_1' R_1' = R_0,$$

wobei m, m', m_1, m_1' die bez. Molekulargewichte bedeuten.

Nun ist nach dem S. 72 bewiesenen Satze Gleichgewicht nur bei

$$3) \quad \Pi = \Pi', \quad \Pi_1 = \Pi_1'.$$

Das reine Lösungsmittel möge sich mit seinem Dampfe bei der Temperatur θ im Gleichgewichtszustand befinden, wenn der Druck p_0 ist, während die betrachtete Lösung beim Drucke p mit dem Dampfe im Gleichgewicht sei. Umgekehrt würde bei diesem Drucke p das reine Lösungsmittel nicht θ , sondern θ_0 zur Siedetemperatur haben.

Wir müssen die weitere Behandlung auf hochverdünnte Lösungen beschränken. Hochverdünnt soll eine Lösung heissen, wenn die chemische Intensität der Lösung sich von der des reinen Lösungsmittels nur durch Glieder unterscheidet, welche die Konzentration und die Temperatur oder den Druck in erster Potenz enthalten. Entwickelt man nämlich Π nach der Taylorschen Reihe als Funktion des Dampfdruckes p und der Zahl n_1 gelöster Molen

$$4) \quad \Pi = \Pi_0 + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial p}\right)_0 (p - p_0) + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_1}\right)_0 n_1 + \text{höhere Potenzen,}$$

wobei mit 0 die Werte der Intensität und ihrer Differentialquotienten indiziert sind, die für $p = p_0$ und $n_1 = 0$ gelten, so soll bei hochverdünnten Lösungen die Vernachlässigung der höheren Potenzen gestattet sein. In gleicher Weise ist dann

$$4b) \quad \Pi' = \Pi'_0 + \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial p}\right)_0 (p - p_0) + \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial n_1}\right)_0 n_1'.$$

Da nun das reine Lösungsmittel ($n_1 = 0$) beim Drucke $p = p_0$ mit seinem Dampfe im Gleichgewicht stehen soll, so ist

$$5) \quad \Pi_0 = \Pi'_0,$$

und man erhält mit Rücksicht auf 3)

$$6) \quad \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial p} - \frac{\partial \Pi}{\partial p}\right)_0 (p - p_0) = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_1}\right)_0 n_1 - \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial n_1}\right)_0 n_1'.$$

Die Differentialquotienten der linken Seite sind nach Gleichung 26) S. 77 gleich den spezifischen Volumen v_0, v'_0 des reinen Lösungsmittels und seines Dampfes beim Drucke $p = p_0$, die der rechten Seite folgen aus 1). Man erhält

$$7) \quad (v'_0 - v_0)(p - p_0) = -\frac{R\theta_0}{n + n_1} n_1 + \frac{R'\theta_0}{n' + n_1'} n_1'.$$

Ist das Salz im Dampfe der Lösung unmerklich (also n_1' sehr klein, ohne dass R' — infolge starker Dissociation des Lösungsmittels beim Verdampfen — gross wäre) und ist ferner das spezifische Volum der Flüssigkeit verschwindend gegen das ihres Dampfes, so vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$8) \quad v_0'(p_0 - p) = \frac{n_1}{n + n_1} R\theta_0 = C_1 R\theta_0$$

wobei C_1 die Konzentration des Salzes in der Lösung darstellt.

Diese Formel (in der streng genommen v_0' mittels Gl. 7 S. 49 zu ersetzen wäre) ist zahlreichen Prüfungen bisher nur in einer angenäherten Form unterworfen worden. Folgt nämlich der Dampf des reinen Lösungsmittels der Zustandsgleichung vollkommener Gase, so ist

$$9) \quad p_0 v_0' = R'\theta_0.$$

Da nun R' nur dann von R abweichen würde, wenn beim Verdampfen das Lösungsmittel dissocierte, was ausgeschlossen bleiben möge, so kann gesetzt werden

$$10) \quad \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n + n_1} = C_1.$$

In dieser Gleichung ist das von Raoult 1887 experimentell gefundene Gesetz ausgesprochen: Eine Lösung siedet bei niedrigerem Drucke als das reine Lösungsmittel; das Verhältnis der Dampfdruckerniedrigung zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, die sogenannte relative Dampfdruckerniedrigung, ist gleich der Konzentration der Lösung.

Es kann endlich durch eine einfache Umrechnung aus der Gleichung 10) noch die Formel abgeleitet werden

$$10b) \quad \frac{p_0 - p}{p} = \frac{n_1}{n}.$$

Da p von p_0 nicht sehr verschieden ist, kann man sagen: Die relative Dampfdruckerniedrigung ist nahe gleich dem Verhältnis der Zahl gelöster Molen zur Zahl der lösenden.

In Gleichung 4) wurde die Intensität der Lösung als Funktion des Druckes und der gelösten Molenzahl dargestellt. Da nun aber der Druck gesättigten Dampfes von der Temperatur allein abhängt, so kann man die Intensität auch als Funktion der Temperatur und der Zahl gelöster Molen ansehen und setzen

$$11) \quad \begin{cases} \Pi = \Pi_0 + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \theta}\right)_0 (\theta - \theta_0) + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n}\right)_0 n_1 \\ \Pi' = \Pi_0 + \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial \theta}\right)_0 (\theta - \theta_0) + \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial n_1}\right)_0 n_1' \end{cases}$$

Mit Rücksicht auf 3) und 5) folgt wieder

$$12) \quad \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial \theta} - \frac{\partial \Pi}{\partial \theta}\right)_0 (\theta - \theta_0) = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_1}\right)_0 n_1 - \left(\frac{\partial \Pi'}{\partial n_1}\right)_0 n_1'$$

und nach Gleichung 26) S. 77 erhalten wir

$$13) \quad (s_0 - s'_0) (\theta - \theta_0) = - \frac{R\theta_0}{n + n_1} n_1 + \frac{R'\theta_0}{n' + n'_1} n'_1,$$

wobei s_0 , s'_0 die Entropien der Masseneinheit des reinen Lösungsmittels und seines Dampfes bezeichnen. Wir ersetzen diese Entropien durch die auf das Mol n bezogene Verdampfungswärme Q_0 des reinen Lösungsmittels. Es ist

$$14) \quad Q_0 = m\theta_0 (s'_0 - s_0)$$

nach dem Begriffe der Entropie und unter der Voraussetzung, dass beim Verdampfen keine Dissociation eintritt. Indem wir wie oben den Salzgehalt des Dampfes der Lösung als verschwindend ansehen, folgt mit Rücksicht auf 2):

$$Q_0 (\theta - \theta_0) = \frac{n_1}{n + n_1} R_0 \theta_0^2$$

$$15) \quad \frac{Q_0}{R_0 \theta_0^2} (\theta - \theta_0) = \frac{n_1}{n + n_1} = C_1, \quad \theta - \theta_0 = \frac{R_0 \theta_0^2}{Q_0} C_1$$

wobei, wenn n_1 gegen n sehr klein ist, auch

$$15b) \quad \frac{Q_0}{R_0 \theta_0^2} (\theta - \theta_0) = \frac{n_1}{n}, \quad \theta - \theta_0 = \frac{R_0 \theta_0^2}{Q_0} \frac{n_1}{n}$$

gesetzt werden darf.

Die Entwicklung der Formeln 15) ist hier für den Fall besprochen worden, dass es sich um Verdampfen der Lösung handelt. Aber alle Schlüsse bleiben bestehen, wenn sich aus der Lösung eine andere als dampfförmige Phase abscheidet, gelten also auch für das Gefrieren, vorausgesetzt, dass der ausfrierende feste Körper nur das Lösungsmittel oder wenigstens keinen beträchtlichen Salzgehalt besitzt. Während Q_0 im Falle des Verdampfens positiv ist, hat es beim Erstarren einen negativen Wert.

Man kann hiernach den Inhalt der Formeln 15) so aussprechen: Eine Lösung hat höhere Siede- und niedrigere Gefrieretemperatur als das reine Lösungsmittel; diese Temperaturänderung ist der Konzentration des Salzes proportional. Der Proportionalitätsfaktor $R_0 \theta_0^2 : Q_0 = f$ steigt mit dem Quadrate der Übergangstemperatur und fällt mit steigender Aggregatswärme. Gewöhnlich wird aus den Beobachtungen die sogenannte spezifische Siedepunkterhöhung bez. Gefrierpunkterniedrigung σ abgeleitet, d. i. die Temperaturänderung, die eine einprozentige Lösung zeigt, also eine Lösung, bei der $mn = 100 m_1 n_1$ ist. Setzt man die

auf das Gramm bezogene Aggregatswärme $Q_0 : m = q_0$ und $R_1 m_1 = R_0$, so ist

$$\sigma = \frac{R_1 \theta_0^2}{100 q_0} = \frac{m R_0 \theta_0^2}{100 m_1 Q_0} = \frac{mf}{100 m_1}.$$

Das m_1 -fache dieser Grösse, die molekulare Siedepunkterhöhung bez. Gefrierpunktserniedrigung μ wird oft angegeben an Stelle von f :

$$\mu = \frac{R_0 \theta_0^2}{100 q_0} = \frac{mf}{100}.$$

Die Gesetze 10) und 15) sind von Raoult 1883 und van't Hoff gefunden worden und für die experimentelle Chemie wichtig als Mittel zur Feststellung des Molekulargewichts eines in Lösung befindlichen Stoffes, das in vielen Fällen mit dem Molekulargewicht, das derselbe Stoff in anderen Zuständen zeigt, nicht übereinstimmt¹⁾. Die Art ihrer Verwendung wird aus den folgenden Beispielen ersichtlich werden.

Aus der Beobachtung Raoults, wonach 11,346 g Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ vom Molekulargewicht 136, gelöst in 100 g Äther $(C_2H_5)_2O$, dessen Molekulargewicht 74 ist, eine Lösung geben, die bei einem Drucke von 36,01 cm Quecksilbersäule siedet, während reiner Äther 38,30 cm Dampfdruck zeigt, folgt die linke Seite der Gleichung 10), die relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{2,29}{38,30} = 0,0598.$$

Andererseits weiss man, dass $11,346 : 136 = 0,0834$ Molen in 100 : 74 = 1,351 Molen gelöst sind. Daher ist die Konzentration

$$\frac{0,0834}{1,434} = 0,0582.$$

Sollte aus der Beobachtung das Molekulargewicht abgeleitet werden, so würde man aus Gleichung 10b) die Zahl gelöster Molen suchen:

$$\frac{2,29}{36,01} \cdot 1,351 = 0,0859$$

und daraus das Molekulargewicht

$$11,346 : 0,0859 = 132.$$

¹⁾ Vergl. hierzu Windisch, Die Bestimmung des Molekulargewichts. Berlin 1892.

Beckmann giebt den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs CS_2 zu $46^\circ, 2\text{C.}$, die Verdampfungswärme für 1 g nach Regnault zu 84,82 an. Daraus folgt obiger Proportionalitätsfaktor f

$$\frac{R_0 \theta_0^2}{Q_0} = \frac{2.319,2^2}{76.84,82} = 2400:76 = 31,6.$$

Er ist eine Funktion der Siedetemperatur, z. B. ist

beim Drucke	257	760	1841 mm Quecksilber
oder der Siedetemperatur	16,2	46,2	76,2 °C.

die molekulare Siedepunktserhöhung μ

18,9	24,0	30,4
------	------	------

Aus der Beobachtung Beckmanns, dass eine Lösung von 1,4475 g Phosphor in 54,65 g Schwefelkohlenstoff bei einer um $0,486^\circ$ höheren Temperatur siedet als das Lösungsmittel, folgt nun nach der genäherten Formel 15b) die Zahl gelöster Molen

$$\frac{0,486}{31,6} \frac{54,65}{76} = 0,0111,$$

also das Molekulargewicht $1,4475:0,0111 = 130$, so dass hiernach $P_4 = 124$ die Molekel darstellt. Aus 124 als Molekulargewicht würde 0,0117 als Molenzahl und $0,514^\circ\text{C.}$ als Siedepunktserhöhung folgen.

Nach einer Beobachtung von Arrhenius gefror eine wässrige Kochsalzlösung, die 0,273 g in 100 ccm enthielt, bei $-0,177^\circ\text{C.}$ Nun ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wässriger Lösungen

$$\frac{2.273^2}{100.79,87} = 18,66$$

Bedeutet also N_1 die Zahl der Molen des Salzes in 100 ccm, so findet man

$$N_1 = \frac{0,177.100}{1866} = 0,0095,$$

während 0,273 g beim Molekulargewicht 58,5 als Molenzahl 0,0047 ergeben würden. Das Kochsalz muss daher in der Lösung als völlig in Na und Cl dissociiert angenommen werden.

Eine viel konzentriertere Lösung, 3,155 g NaCl in 100 Wasser enthaltend, zeigte $-1,894^\circ$ als Gefrierpunkt. Es folgt für sie

$$N_1 = \frac{1,894.100}{1866} = 0,102$$

als Zahl der Molen in 100 ccm, während das Molekulargewicht 58,5 auf $3,155:58,5 = 0,054$ führt. Hier ist also die Molekel des Salzes nicht vollständig dissociiert.

Ist überhaupt der Dissoziationsgrad γ (vergl. S. 90), so finden sich statt N' Molekeln vor $N_1 = N'(1 - \gamma) + N'n'\gamma$, wenn jede zerfallende Molekel in n' Molekeln zerfällt. Das Verhältnis der Zahl der vorgefundenen Molekeln zu der Zahl derer, welche in dissociationslosem Zustande vorhanden wären, ist $N_1:N' = j$, und wir haben

$$j = 1 + (n' - 1)\gamma,$$

Im vorigen Beispiel ist $n' = 2$, $j = 0,102 : 0,054 = 1,89$, $\gamma = 0,89$.

Wenn auch die erste Absicht unserer Darstellung der physikalischen Chemie die Ableitung der hierher gehörigen Naturerscheinungen aus dem allgemeinen Gedankenkreise der Energetik ist, so soll doch nicht unterlassen werden, auf die theoretischen Zusammenhänge hinzuweisen, die zwischen den einzelnen Erscheinungen, unabhängig von jener Grundlage aller, bestehen. Denn indem erkannt wird, dass sich die einzelnen Thatfachen gegenseitig stützen, wird die Zuverlässigkeit ihrer allgemeinen Grundlage erhöht. Ausserdem aber folgt aus dem Umstande, dass sich einzelne Gesetze auseinander herleiten lassen, auch, dass sie die Thatfachen mit dem gleichen Grade der Genauigkeit wiedergeben.

Von den beiden Formeln 10) und 15), die das Verdampfen der Salzlösungen betreffen, ist die eine mathematische Folge der andern. Man stelle den Dampfdruck p einer Lösung als Funktion der Temperatur θ dar und führe dasselbe für den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels aus (Fig. 11). Man erhält für die Konzentration 0, wie für jede andere Konzentration C_1 des Salzes eine andere Dampfspannungskurve, p ist Funktion von θ und C_1 . Soweit nun die Vernachlässigung der höheren Potenzen gestattet ist, giebt der Taylorsche Satz

$$p(\theta, C) = p(\theta_0, 0) + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_0 (\theta - \theta_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial C_1}\right)_0 C_1.$$

Damit die Lösung unter demselben Druck p_0 siedet, wie das reine Lösungsmittel, z. B. unter dem Luftdruck, muss

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_0 (\theta - \theta_0) = - \left(\frac{\partial p}{\partial C_1}\right)_0 C_1.$$

Nach 10) ist die rechte Seite $p_0 \cdot C_1$ und nach 14) S. 55 kann die linke Seite umgestaltet werden. Es kommt

$$\frac{Q_0}{R_0 \theta_0^2} p_0 (\theta - \theta_0) = p_0 C_1$$

$$\frac{Q_0}{R_0 \theta_0^2} (\theta - \theta_0) = C_1$$

d. h. Gleichung 15).

Diese für die Verdampfung durchgeführte Betrachtung würde ohne weiteres auf das Gefrieren übertragbar sein, wenn die Funktionen der Temperatur, die in der Figur dargestellt sind, chemische Intensitäten darstellten; es käme ja dann diese Rechnung auf die oben bei Ableitung der Formel 15) angegebene Entwicklung hinaus. Hier aber sollen die Funktionen Dampfdrucke darstellen; beim Sieden der Lösung wie des reinen Lösungsmittels ist der Dampfdruck derselbe, nämlich gleich dem äusseren Drucke; beim Gefrieren der Lösung braucht aber der Teildruck des Dampfes nicht mit dem beim Gefrieren des reinen Lösungsmittels eintretenden übereinzustimmen. Diese beiden Drucke sind durch eine andere Beziehung verknüpft, sie gehören der Dampfdruckkurve der festen Phase an, die sich beim Gefrieren ausscheidet.

Denkt man sich erstens Wasser, dann Eis bei der Temperatur θ_0 in Dampf verwandelt und unterscheidet die Gefälle der beiden

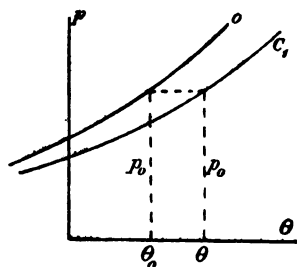


Fig. 11.

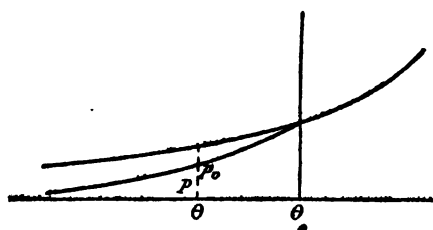


Fig. 12.

Dampfdruckkurven (Fig. 12) durch die Indices w und e , so folgt durch Anwendung der Gleichung 14) S. 55 auf beide Fälle und durch Subtraktion die Wärme $-Q_0$, die nötig ist, ein Mol Eis in Wasser zu verwandeln,

$$-Q_0 = R_0 \theta_0^2 \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_e - \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_w \right\} \frac{1}{p_0},$$

wenn p_0' den Druck des Dampfes bei θ_0 darstellt und die Indices e und w die Dampfspannungskurven des Eises und des Wassers unterscheiden. Es ist $-Q_0$ eingeführt worden, um hinsichtlich des Vorzeichens in Übereinstimmung mit den obigen Formeln zu bleiben. Nun ist nach dem Taylorschen Satze bei Vernachlässigung höherer Potenzen

$$p_0 = p_0' + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_w (\theta - \theta_0), \quad p = p_0' + \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_e (\theta - \theta_0);$$

und zwar bezeichnet hier p_0 den Dampfdruck des Wassers, p den des

Eises bei θ^0 . Ist nun θ^0 der Gefrierpunkt der Lösung, so ist p auch der Dampfdruck der Lösung beim Gefrieren. Die Gleichungen geben

$$p_0 - p = (\theta - \theta_0) \frac{Q_0}{R_0 \theta_0^2} p_0',$$

eine Formel, die bei Vernachlässigung der kleinen Abweichung zwischen p_0' und p mit der Formel 15b) übereinstimmt, weil nach 10b) die Beziehung besteht

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n_1}{n}.$$

Der osmotische Druck.

Bisher ist von allen Teilen eines Systems vorausgesetzt worden, dass sie unter Bedingungen stehen, die erst dann zum Gleichgewicht führen, wenn der Druck im ganzen System ein und derselbe ist. Es lassen sich aber Bedingungen verwirklichen, bei denen die Möglichkeit zu chemischen Veränderungen vorliegt, wie in den früher behandelten Fällen, und doch nach Eintritt eines Gleichgewichtszustandes der Druck der einzelnen Teile verschieden ist und bleibt. Schon die Schwere bedingt z. B. in einer Dampfsäule von beträchtlicher Höhe derartige Druckverschiedenheiten. Geben zwei Stoffe, etwa eine Lösung und das reine Lösungsmittel denselben Dampf, aber bei gleicher Temperatur unter verschiedenem Dampfdruck, so kann, wenn beide Stoffe sich nebeneinander in einem geschlossenen Raume befinden, offenbar erst Gleichgewicht eintreten, nachdem durch verschieden starke Verdampfung beider sich ihre Oberflächen verschieden hoch eingestellt haben. Erst wenn die Höhendifferenz der verdampfenden Oberflächen jener Dampfdruckdifferenz entspricht, ist ein Gleichgewichtszustand erreicht. Auch in einem solchen Falle muss die chemische Intensität jedes Bestandteiles in allen Teilen des Systems dieselbe sein, wie eine Nachprüfung der S. 71 durchgeführten Schlüsse sogleich zeigen wird.

Experimentell sind solche Druckunterschiede hergestellt worden mittels halbdurchlässiger Wände, wie sie schon Graham anwendete, vor allem aber Pfeffer sorgfältig studiert hat. Sie sind für den Stoffwechsel der Organismen von fundamentaler Bedeutung. Durch eine solche Wand hindurch können gewisse Stoffe hindurchwandern, während andere durch sie abgeschlossen sind. Mit andern Worten: Zu beiden Seiten solcher Wände sind die chemischen Intensitäten gewisser Stoffe gleich, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, während die chemischen Intensitäten anderer Stoffe dieser Bedingung ebenso wenig unterworfen sind, wie die Drucke, die sich durch solche Wände hindurch auch nicht ausgleichen.

Befindet sich nun auf beiden Seiten einer halbdurchlässigen Wand ein Lösungsmittel, für das sie durchlässig ist, und ist dieses auf der einen Seite mit einem Salze versetzt, für das die Wand undurchlässig ist, so dass einerseits eine verdünnte Lösung entsteht, so muss die Intensität des Lösungsmittels in der Lösung so gross sein, wie im reinen Zustande.

Wir wollen dies unmittelbar aus den Energiegleichungen für die Lösung einerseits, das reine Lösungsmittel andererseits ableiten: Für die Lösung gilt:

$$1) \quad dE \leq \theta dS - PdV + \Pi dM + \Pi_1 dM_1,$$

für das reine Lösungsmittel:

$$2) \quad dE_0 \leq \theta dS_0 - P_0 dV_0 + \Pi_0 dM_0.$$

P und P_0 sind hier die Drucke, V , V_0 die Volume, S , S_0 die Entropien, E , E_0 die Energien der zu beiden Seiten der halbdurchlässigen Wand vorhandenen Körper, θ ist die ihnen gemeinsame Temperatur; Π_0 ist die chemische Intensität des reinen Lösungsmittels, M_0 seine Masse; Π , M sind die entsprechenden Grössen für das Lösungsmittel, das mit einer gelösten Substanz versetzt ist; Π_1 , M_1 endlich sind Intensität und Masse dieser Substanz. Bilden nun beide Phasen ein isoliertes System, wie es im Falle des Gleichgewichts selbstverständlich besteht, so ist zunächst wie S. 71 oder auch S. 46

$$3) \quad dE + dE_0 = 0, \quad dS + dS_0 = 0, \quad dM + dM_0 = 0.$$

Ferner ist aber jetzt keins der Volume einer Veränderung fähig, ohne dass Volumenergie nach aussen abgegeben oder von aussen aufgenommen würde, es ist also

$$3b) \quad dV = 0, \quad dV_0 = 0,$$

und die Natur der halbdurchlässigen Wand bedingt

$$3c) \quad dM_1 = 0.$$

Somit führt die Addition obiger Energiegleichungen auf

$$4) \quad 0 \leq (\Pi - \Pi_0) dM_0,$$

also, da dM_0 positiv wie negativ sein kann, auf

$$4b) \quad \Pi = \Pi_0.$$

Die Intensität ist aber eine Funktion der Konzentration und des Druckes. Ist nun die Konzentration der Lösung

$$5) \quad C = \frac{n}{n + n_1},$$

wo n die Molenzahl des Lösungsmittels, n_1 die des Salzes, ist ferner der Druck auf Seite der Lösung P , auf Seite des reinen Lösungsmittels P_0 , so ist nach dem Taylorschen Satze die Intensität des Lösungsmittels in der Lösung

$$6) \quad \Pi = \Pi_0 + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial P}\right)_0 (P - P_0) + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial C}\right)_0 (C - 1),$$

wo Π_0 die Intensität des reinen Lösungsmittels und die mit 0 indizierten Differentialquotienten sich auf dieses beziehen. Höhere Potenzen sind unterdrückt, da die Lösung verdünnt sein soll. (Wäre letzteres nicht der Fall, so hätte man

$$6b) \quad d\Pi = 0 = \frac{\partial \Pi}{\partial P} \cdot dP + \frac{\partial \Pi}{\partial C} \cdot dC,$$

und müsste in dieser Differentialgleichung die partiellen Differentialquotienten wie im Folgenden durch bekannte Grössen darstellen, ein Verfahren, das auch für die Behandlung der Fragen des vorigen Abschnitts eingeschlagen werden könnte.) Da nun die beiderseitigen Intensitäten des Lösungsmittels gleich sind

$$\Pi = \Pi_0,$$

so folgt mit Rücksicht auf 26) S. 77 und 21) S. 75 aus Gleichung 6) die folgende

$$7) \quad v(P - P_0) = \frac{R_0 \theta}{m C} C_1;$$

es ist nämlich $C - 1 = -n_1 : (n + n_1) = -C_1$, wo C_1 die Konzentration des Salzes in der Lösung ist. Dabei bezeichnet v das spezifische Volum, m das Molekulargewicht des Lösungsmittels, θ die absolute Temperatur und R_0 die Gaskonstante von nahe 2 cal.: °C. Wir setzen noch das Volum eines Mols des gelösten Stoffes v_m , so dass

$$8) \quad n_1 \cdot v_m = v \cdot m \cdot n,$$

und erhalten

$$(P - P_0) m v = R_0 \theta \cdot \frac{n_1}{n}$$

$$9) \quad (P - P_0) v_m = R_0 \theta.$$

Die Druckdifferenz $P - P_0$, um welche die Lösung stärker drückt, als das reine Lösungsmittel, der osmotische Druck der Lösung, hängt von der Temperatur und dem Volum, welches der gelöste Stoff einnimmt, nach demselben Gesetze ab, als wäre letzterer im Zustande eines vollkommenen Gases. Dieses von van't Hoff erkannte Gesetz wird durch die Versuche bestätigt.

Pfeffer beobachtete, dass eine einprozentige Zuckerlösung unter Anwendung einer Ferrocyankupfermembran bei $15,5^{\circ}\text{C.}$ eine Druckdifferenz von 0,684 Atmosphären gegen reines Wasser gab. Da das Mol des Rohrzuckers $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 342 Gramm wiegt, so ist

$$0,684 \cdot 1033,3 \cdot 34200 = 288,5 R_0$$

zu setzen, woraus

$$R_0 = 83\,800 \text{ g}^* \cdot \text{cm} : ^{\circ}\text{C.} = 1,94 \text{ cal.} : ^{\circ}\text{C.}$$

folgt. Die Beobachtung, dass bei 0° eine einprozentige Zuckerlösung 49,3 cm Quecksilberdruck zeigte, führt auf $R_0 = 84200$ bez. 1,96.

Ein Mol im Liter würde hiernach bei 0° einen Druck von

$$\frac{1,96 \cdot 273}{1000 \cdot 1033,3} = 22 \text{ Atmosphären}$$

erzeugen, gleichgültig, welcher Stoff gelöst ist.

Aus dem Gesetze des osmotischen Druckes folgt durch eine angenäherte Rechnung das Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung einer verdünnten Lösung. Es möge ein unten durch eine halbdurchlässige Wand geschlossenes Gefäß A (Fig. 13) eine Lösung enthalten und mit seinem unteren Teile in ein anderes Gefäß B reichen, in dem sich das reine Lösungsmittel befindet. Das Ganze steht in einem geschlossenen Raume C, der mit dem Dampfe des Lösungsmittels erfüllt ist. Dieser Dampf zeigt an der Oberfläche der Lösung den Druck p , an der Oberfläche des Lösungsmittels im äusseren Gefässe den Druck p_0 . Steht die Lösung beim Eintritt des Gleichgewichtszustandes h cm höher als das Lösungsmittel, von dem sie durch die halbdurchlässige Wand getrennt ist, so ist nach bekanntem Satze über das Gleichgewicht luftförmiger Körper

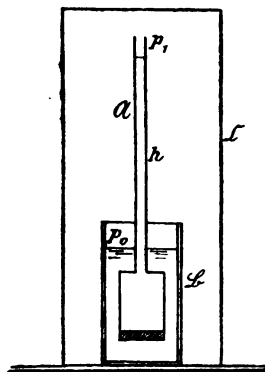


Fig. 13.

$$10) \quad -dp = s \cdot dh = \frac{dh}{v},$$

wenn s das spezifische Gewicht, v das spezifische Volum des Dampfes bezeichnet. Folgt nun dieser Dampf den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac und ist m_0 sein Molekulargewicht, so ist ferner

$$11) \quad -\frac{dp}{p} = \frac{m_0}{R_0 \theta} dh$$

$$11b) \quad l \frac{p_0}{p} = \frac{m_0}{R_0 \theta} h.$$

Andererseits ist der osmotische Druck jetzt dargestellt durch die Dampfdruckdifferenz, vermehrt um den Druck der Flüssigkeitssäule von der Höhe h . Wenn der Unterschied der spezifischen Gewichte beider Flüssigkeiten vernachlässigt wird, und das spezifische Gewicht der Lösung, das streng genommen $(nm + n_1 m_1) : n_1 v_m$ ist, durch $nm : n_1 v_m$ ausgedrückt wird, so erhält man

$$12) \quad P - P_0 = p + h \frac{nm}{n_1 v_m} - p_0,$$

daher folgt, wenn auch noch der Druck der Dampfsäule $p - p_0$ gegen den der gleich hohen Flüssigkeitssäule vernachlässigt wird, nach Gleichung 9) und wegen $m = m_0$:

$$13) \quad h \frac{n}{n_1} m_0 = R_0 \theta.$$

Wir erhalten bei Benutzung der Gleichung 11b)

$$14) \quad \frac{n}{n_1} l \frac{p_0}{p} = 1.$$

Wenn nun p und p_0 wenig verschieden sind, wie das bei verdünnten Lösungen der Fall ist, kann

$$l \frac{p_0}{p} = l \left(1 + \frac{p_0 - p}{p} \right) = \frac{p_0 - p}{p}$$

gesetzt werden, also ergibt sich

$$15) \quad \frac{p_0 - p}{p} = \frac{n_1}{n}$$

d. i. Gleichung 10b) S. 100.

Der osmotische Druck hat für die physikalische Chemie eine hervorragende theoretische Bedeutung erlangt, seitdem er, in erster Linie durch van't Hoff, verwertet wurde, um das Verhalten chemisch verschiedener Stoffe einheitlich zu erklären. Nach den im vorliegenden Buche vertretenen Anschauungen führen die von Gibbs eingeführten chemischen Intensitäten zu einer noch umfassenderen Anschauungsweise der chemischen Erscheinungen. Auf die Intensitäten, nicht nur auf die osmotischen Drücke sollte die Theorie zurückgreifen. Über die Beziehung zwischen Intensität und osmotischem Druck kann man nur bei hochverdünnten Lösungen Näheres aussagen. Aus 21) S. 75 und obiger Gleichung 7) folgt, dass die chemische Intensität Π_1 eines Bestandteils in hochverdünnter Lösung mit dem osmotischen Drucke der Lösung gegen das reine Lösungsmittel durch die Formel

$$\Pi_1 = A_1 + R_1 \theta l (P - P_0)$$

verknüpft ist, wo A_1 eine Funktion des Druckes und der Temperatur, R_1 die spezifische Gaskonstante des Bestandteils darstellt.

Die Diffusion.

In den vorangehenden Abschnitten ist das Gleichgewicht chemisch verschiedener Stoffe der Gegenstand der Untersuchung gewesen. Bevor aber Gleichgewicht eintritt, finden Veränderungen der Energie statt, während deren die das System charakterisierenden Grössen Funktionen der Zeit sind. Die Untersuchung dieser zeitlichen Veränderungen erübrigt noch.

Die Mechanik erfasst die von ihr betrachteten Energieänderungen dadurch als zeitliche, dass sie eine besondere Energieform, die kinetische Energie, einführt. Es liegt nahe, auch die Energieänderungen, die sich in einem System zutragen, in dessen verschiedenen Phasen ein und derselbe Bestandteil verschiedene chemische Intensität besitzt, als durch kinetische Energie vermittelte Änderungen aufzufassen. In der That finden ja immer und unter Umständen in auffälliger und heftiger Weise Bewegungen in solchen Systemen statt. Insbesondere hat man die Verminderung der Eigenenergie bei nicht-umkehrbaren Vorgängen, bei denen die Quantitätsfunktionen (Entropie, Volum, Masse) sich unverändert erhalten, der Umwandlung in kinetische Energie zuzuschreiben. Es ist der Standpunkt jeder Molekularhypothese, die kinetische Energie jener Bewegungen als unmittelbare Folge der chemischen Reaktion zu betrachten, und die Bewegungserscheinungen, die sich bei chemischen Vorgängen zutragen, sind offenbar eine Hauptquelle der Molekular-Hypothese gewesen.

Aber für den Ansatz mathematischer Betrachtungsweisen haben sie sich bisher nicht günstig erwiesen. In den Fällen, wo thatsächlich kinetische Energie nach aussen abgegeben wird, ist es zweckmässiger, die chemische Untersuchung bis zur Feststellung der Überdrucke zu führen, oder, mit anderen Worten, als unmittelbare Folge der chemischen Reaktion Druckenergie anzusehen, deren Verwandlung in kinetische Energie dann nach dynamischen Grundsätzen zu berechnen ist. Der osmotische Druck kann als ein Beispiel hierfür dienen.

In vielen Fällen wird aber gar nicht kinetische Energie nach aussen abgegeben und auch im System nur kinetische Energie von so geringem Betrage merklich, dass sie gegenüber den anderen Energieformen, insbesondere neben der Wärme, nicht in Betracht kommt, eine Thatsache, der die Molekularhypothese durch Annahme innerer Reibung Rechnung trägt.

Diese Fälle von Bewegungserscheinungen stellen sich immer dar

als Ausbreitung einer Phase auf Kosten einer anderen, also als Ortsveränderungen der Phasen im System.

Der einfachste Fall ist der der Ausbreitung eines löslichen Stoffes in seinem Lösungsmittel. Wir besitzen keine andere mathematische Einsicht in den Vorgang als die durch das Fick'sche Diffusionsgesetz gebotene. Zu diesem experimentell gefundenen Gesetze gelangen wir vom Begriffe der chemischen Intensität aus durch folgende Erwägung.

Wir denken uns in der Längsrichtung einer cylindrischen Röhre vom Querschnitte q eine kleine Strecke dx abgegrenzt, und stellen uns die durch ihre Endpunkte gehenden Querschnitte vor. Sie begrenzen ein kleines cylindrisches Volum, das von einem chemischen Bestandteil des in der Röhre verbreiteten Körpers die Menge $\mu q dx$ enthalten möge, wobei also μ das spezifische Gewicht des Bestandteils in der Lösung bezeichnet. Diese Menge würde unbeweglich an ihrem Orte bleiben, wenn in den beiden begrenzenden Querschnitten dieselbe chemische Intensität Π des betrachteten Bestandteils herrschte. Das Gefälle der Intensität auf der Strecke dx ist demnach als die Ursache einer Bewegung des Bestandteils anzusehen, und wir machen die Annahme, die Geschwindigkeit u der Bewegung in Richtung der x sei dem Gefälle der Intensität in dieser Richtung proportional:

$$1) \quad u = -h \frac{\partial \Pi}{\partial x}.$$

Der Proportionalitätsfaktor h möge die Beweglichkeit des Bestandteils heissen. Seine Einheit ist sec. , da nach S. 47 die Einheit von Π ist $\text{cm}^2:\text{sec}^2$. Nach Gleichung 21) S. 75 ist bei unveränderlichem Druck und unveränderlicher Temperatur θ

$$2) \quad \Pi = A + R\theta C,$$

wobei A eine Konstante darstellt, C die Konzentration des Bestandteils, R die spezifische Gaskonstante desselben. Wir erhalten also

$$3) \quad C \cdot u = -hR\theta \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Sind n Molekeln Salz in n_0 Molekeln des Lösungsmittels gelöst, so ist, wenn noch mit C_0 die Konzentration des Lösungsmittels bezeichnet wird,

$$4) \quad C = \frac{n}{n_0 + n}, \quad C_0 = \frac{n_0}{n_0 + n}.$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{n_0}{(n_0 + n)^2} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{C_0}{n_0 + n} \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Führt man statt der Molekelzahl n wieder das spezifische Gewicht μ des Salzes ein, d. i. die Zahl der Gramm im ccm (also $\mu = n \cdot m$, wenn n auf den ccm bezogen wird und m das Molekulargewicht darstellt), so folgt aus 3)

$$5) \quad \mu u = -h R \theta C_0 \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} = -k \frac{\partial \mu}{\partial x}.$$

Hier stellt nun die linke Seite μu die in der Zeit 1 durch den Querschnitt 1 in Richtung der x wandernde Menge des Bestandteils dar. Sie ist proportional dem in gleicher Richtung genommenen Gefälle der Dichtigkeit dieses Bestandteils (oder dem in entgegengesetzter Richtung genommenen Differentialquotienten der Dichtigkeit).

Der Eintritt des Bestandteils durch den vorderen und sein Austritt durch den hinteren Querschnitt des betrachteten Volums von der Länge x erhöhen — wie leicht einzusehen — die in jedem ccm zwischen beiden Querschnitten befindliche Menge in der Zeit 1 um

$$6) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\frac{\partial(\mu u)}{\partial x} = k \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}.$$

Die Hypothese 1), die uns zu diesen Diffusionsgesetzen geführt hat, ist in vollkommener Analogie mit den für die Diffusion anderer Energieformen gültigen Formeln. Setzt man statt der chemischen Intensität die Temperatur oder den Druck oder das elektrische Potential, so erhält man bekannte und wohlgesicherte Gesetze für die bezüglichen Energieformen.

Die Diffusionskonstante k der Formeln 5) und 6) hat den Wert

$$7) \quad k = h \cdot R \theta \cdot C_0$$

und bei hochverdünnten Lösungen

$$7b) \quad k = h \cdot R \theta.$$

Ihre Einheit ergibt sich hieraus, wie aus jenen Formeln zu $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$. Die Erfahrung lehrt, dass h für verschiedene Stoffe verschiedene, auch von der Temperatur abhängige Werte besitzt, und es ist Nernst gelungen, die Werte, die h bei Elektrolyten hat, mit der Theorie der Elektrolyse in Zusammenhang zu bringen. Wenn man seine Rechnung¹⁾ der molekular-hypothetischen Ausgangspunkte entkleidet, so stellt sie sich folgendermassen dar.

Wir denken uns nach Arrhenius jeden Elektrolyten überall aus zwei Bestandteilen gemischt, die bei der Elektrolyse örtlich verschieden werden; es herrschen also in ihm überall zwei Intensitäten Π_A und Π_K statt der einen, ihm als Mischung zuzuschreibenden Π ,

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie, S. 309 f.

so dass in der Energiegleichung statt ΠdM die Summe auftritt $\Pi_A dM_A + \Pi_K dM_K$. Da sich aber die Massenänderungen dM , dM_A , dM_K des Elektrolyten, bez. seines Anions und seines Kations wie die elektrochemischen Äquivalente α , α_1 , α_2 dieser Stoffe verhalten, so ist

$$8) \quad \Pi \alpha = \Pi_A \alpha_1 + \Pi_K \alpha_2.$$

Nernst's Theorie betrachtet nun die Diffusion des Elektrolyten als Diffusion dieser beiden Bestandteile. Sind h_1 , h_2 die Beweglichkeiten der Ionen, so wird die bei dem gewöhnlichen Diffusionsvorgang ihnen beiden gemeinsame Geschwindigkeit u der Bewegung dargestellt durch

$$9) \quad u = -h_1 \frac{\partial \Pi_A}{\partial x}, \quad u = -h_2 \frac{\partial \Pi_K}{\partial x}.$$

Werden diese Gleichungen mit $\alpha_1 h_2$ bez. $\alpha_2 h_1$ multipliziert und addiert, so folgt mit Rücksicht auf 8)

$$10) \quad u = - \frac{\frac{h_1}{\alpha_1} \cdot \frac{h_2}{\alpha_2}}{\frac{h_1}{\alpha_1} + \frac{h_2}{\alpha_2}} \alpha \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial x}.$$

Der Vergleich mit 1) und 7b) ergibt die Diffusionskonstante bei hoher Verdünnung

$$11) \quad k = \frac{\frac{h_1}{\alpha_1} \cdot \frac{h_2}{\alpha_2}}{\frac{h_1}{\alpha_1} + \frac{h_2}{\alpha_2}} \alpha R \theta.$$

Von den Beweglichkeiten h_1 und h_2 hängen nun aber auch die elektrolytischen Erscheinungen ab.

Bei der Elektrolyse sind die Geschwindigkeiten u_1 , u_2 der Ionen nicht mehr einander gleich, wie bei der gewöhnlichen Diffusion des Elektrolyten. Nicht infolge von Konzentrationsunterschieden, sondern infolge von Unterschieden des elektrischen Potentials P ist jetzt die chemische Intensität jedes Ions von Ort zu Ort eine andere, einen Bewegungsvorgang bedingende. Wenn nicht etwa neben der Elektrolyse noch gewöhnliche Diffusion stattfindet, sind die Intensitäten nur infolge des Potentials P verschieden, Funktionen des Potentials allein. Gleichung 1) ergibt demnach als Ionengeschwindigkeiten

$$12) \quad \begin{aligned} u_1 &= -h_1 \frac{\partial \Pi_A}{\partial x} = -h_1 \frac{\partial \Pi_A}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \\ u_2 &= -h_2 \frac{\partial \Pi_K}{\partial x} = -h_2 \frac{\partial \Pi_K}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}. \end{aligned}$$

Um nun die Differentialquotienten der Intensität nach dem elektrischen Potential zu ermitteln, schlagen wir denselben Weg ein, wie S. 76 im entsprechenden Falle. Wir gehen aus von der Energiegleichung 12) S. 65

$$13) \quad dE = \theta dS - P d\varepsilon + \Pi_A dM_A + \Pi_K dM_K,$$

in welcher dE die durch den betrachteten Querschnitt im Zeitelement hindurchgehende Energie bezeichnet, $d\varepsilon$ die durchgehende Elektrizitätsmenge, dM_A und dM_K die hindurchgehenden Mengen des Anions und Kations darstellen, dS die durchgehende Entropie, θ die Temperatur. Wir schreiben

$$14) \quad d(E + P\varepsilon) = \theta dS + \varepsilon dP + \Pi_A dM_A + \Pi_K dM_K$$

und schliessen aus den Eigenschaften des vollständigen Differentials, dass

$$15) \quad \frac{\partial \Pi_A}{\partial P} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial M_A}, \quad \frac{\partial \Pi_K}{\partial P} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial M_K}.$$

Nun ist die Elektrizitätsmenge nach den S. 61 entwickelten Anschauungen über die Elektrolyse an die Ionen gebunden, und zwar an das Anion so viel wie an das Kation, an jedes Äquivalent des Elektrolyten der Betrag $\varepsilon = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, wo $\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_0} = 1,036 \cdot 10^{-4}$ und ε in absoluten Einheiten gemessen wird. Es ist also

$$16) \quad \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{dM_A}{2\alpha_1} + \frac{dM_K}{2\alpha_2}$$

und daher ergibt sich aus den Gleichungen 12) und 15)

$$17) \quad u_1 = -h_1 \frac{1}{2\alpha_1} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \quad u_2 = -h_2 \frac{1}{2\alpha_2} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}.$$

Andererseits folgt aus den Gleichungen 18) S. 66

$$18) \quad u_1 = -\varkappa \mu_1 \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \quad u_2 = -\varkappa \mu_2 \frac{\partial P}{\partial x}$$

wo μ_1, μ_2 die molekularen Leitfähigkeiten der Ionen darstellen. Der Vergleich ergibt

$$19) \quad \frac{h_1}{\varkappa \alpha_1} = 2\varkappa \mu_1, \quad \frac{h_2}{\varkappa \alpha_2} = 2\varkappa \mu_2$$

oder nach S. 67 unter Einführung der von Kohlrausch beobachteten Leitfähigkeiten und des Dissociationsgrades γ

$$19b) \quad \frac{h_1}{\alpha \alpha_1} = 2\mu_1^* \cdot \alpha \cdot \sigma_{Hg} \cdot \frac{1000}{\gamma}, \quad \frac{h_2}{\alpha \alpha_2} = 2\mu_2^* \cdot \alpha \cdot \sigma_{Hg} \cdot \frac{1000}{\gamma}.$$

Die Benutzung der Zahlenwerte ergibt

$$\frac{h_1}{\alpha \alpha_1} = 2\mu_1^* \cdot 1,036 \cdot 10^{-4} \cdot 1,063 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1000}{\gamma}$$

$$19c) \quad \frac{h_1}{\alpha \alpha_1} = 2\mu_1^* \cdot 1,10 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\gamma}, \quad \frac{h_2}{\alpha \alpha_2} = 2\mu_2^* \cdot 1,10 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\gamma}.$$

Ist der Elektrolyt vollständig in Ionen zerfallen, $\gamma = 1$, so folgt

$$20) \quad \frac{h_1}{\alpha \alpha_1} = 2\mu_1^* \cdot 1,10 \cdot 10^{-6}, \quad \frac{h_2}{\alpha \alpha_2} = 2\mu_2^* \cdot 1,10 \cdot 10^{-6}.$$

Schreibt man noch nach S. 15

$$21) \quad R_0 \theta = \frac{2,270}{273} \cdot 10^{10} \cdot \theta,$$

so ist bei einwertigen Stoffen, bei denen Mol und Äquivalent übereinstimmen:

$$\alpha R \theta = 2,270 \frac{\theta}{273} \cdot 10^{10}$$

und es folgt aus 11)

$$22) \quad k = \frac{\mu_1^* \mu_2^*}{\mu_1^* + \mu_2^*} \cdot 2 \cdot 1,10 \cdot 10^{-6} \cdot 1,036 \cdot 10^{-4} \cdot 2,270 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\theta}{273}.$$

Da die Werte μ^* für 18° C. beobachtet worden sind, empfiehlt es sich, $\theta = 273 + \vartheta = 291 + (\vartheta - 18)$ einzuführen, also

$$k = \frac{\mu_1^* \mu_2^*}{\mu_1^* + \mu_2^*} \cdot 2 \cdot 1,10 \cdot 1,036 \cdot 2,270 \cdot \frac{291}{273} \left[1 + \frac{\vartheta - 18}{291} \right]$$

$$23) \quad k = 5,525 \cdot \frac{\mu_1^* \mu_2^*}{\mu_1^* + \mu_2^*} \cdot [1 + 0,0034 (\vartheta - 18)] \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Die Einheit $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ wird in $\text{cm}^2 \cdot \text{Tag}$ verwandelt durch Multiplikation mit $8,64 \cdot 10^4$

$$23b) \quad k = 0,477 \cdot 10^6 \cdot \frac{\mu_1^* \mu_2^*}{\mu_1^* + \mu_2^*} \cdot [1 + 0,0034 (\vartheta - 18)] \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Wählt man z. B. nach Nernst für Na und Cl als molekulare Leitvermögen $\mu^* \cdot 10^6$ die Werte 4,2 bez. 6,3 bei 18°, so folgt für Kochsalz $k = 1,20$, während Scheffer's Beobachtung 1,11 ergab.

Die Steigerung der molekularen Leitfähigkeiten um etwa 2 Prozent mit jedem Temperaturgrad führt auf eine Steigerung von k um das 0,023-fache pro Grad, was in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen steht.

Der zeitliche Verlauf der chemischen Reaktion.

Die Annahme, dass die Diffusionsgeschwindigkeit u dem Gefälle der chemischen Intensität Π proportional sei,

$$u = -k \frac{\partial \Pi}{\partial x},$$

lässt noch eine weitere Vertiefung zu. Man kann sich vorstellen, dass, in Analogie des Verhaltens der Intensitäten anderer Energieformen, jede chemische Intensität das Bestreben habe, sich weiter auszubreiten. Herrschen in den beiden Querschnitten, die, im Abstände x voneinander, ein cylindrisches Volum begrenzen, verschiedene chemische Intensitäten Π_1 und Π_2 , so kommt nach dieser Anschauung die Diffusionsbewegung in diesem Volum dadurch zu stande, dass in beiden Querschnitten verschieden starke Bestrebungen zur Ausbreitung des dort vorhandenen chemischen Zustandes wirken und die stärkere überwiegt. Es wird damit keine neue Betrachtungsweise eingeführt, sondern nur die bei Diffusionsvorgängen geläufige Vorstellung auf die chemischen Erscheinungen übertragen.

Bei den chemischen Vorgängen tritt uns nur der eigenartige Umstand entgegen, dass die Ausbreitung der Intensität wohl eine örtliche Ausbreitung sein kann, nämlich bei den Diffusionsvorgängen, aber nicht eine örtliche sein muss. Bei der Inversion des Zuckers z. B. findet der chemische Vorgang gleichmässig in allen Teilen der homogenen Lösung statt und besteht darin, dass mit der Zeit mehr und mehr Molen in den invertierten Zustand übergehen. Nennt man N die Zahl der Molen, die unter die chemische Intensität Π treten, so würde man hiernach, mit k einen Proportionalitätsfaktor bezeichnend, zu der Annahme geführt:

$$1) \quad \frac{dN}{dt} = k\Pi,$$

die im Zeitelemente dt eintretende Zunahme der in Reaktion getretenen Molen ist der Intensität proportional. Nach den Ausführungen auf S. 81 wird die Intensität einer Reaktion aus den Intensitäten der reagierenden Bestandteile zusammengesetzt, und wenn man das Fortschreiten der Reaktion nach der zeitlichen Veränderung der Molenzahl N_0 irgend eines der ihre Menge proportional verändernden Bestandteile misst, und zwar nach der Abnahme eines der während

der Reaktion sich vermindern den Bestandteile, so folgt für konstanten Druck und konstante Temperatur mit Rücksicht auf 21) S. 75

$$2) \quad -\frac{dN_0}{dt} = k_0 R_0 \theta l(C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}) + \Phi_0.$$

Dabei bedeutet Φ_0 eine nur von Druck und Temperatur abhängige Grösse, mit C sind die Konzentrationen, mit v die Umsatzzahlen der reagierenden n Bestandteile bezeichnet, θ ist die absolute Temperatur, R_0 die allgemeine Gaskonstante, k_0 eine Konstante, deren Wert unter anderen von der Wahl des Bestandteils abhängt, nach dessen Molenzahl N_0 der Fortschritt der Reaktion bemessen wird.

Nach Eintritt des Gleichgewichts hat das Konzentrationenprodukt einen gewissen von Druck und Temperatur abhängigen Wert K_0 angenommen, wie das S. 85 ff. besprochen worden ist. Es ist also

$$0 = k_0 R_0 \theta l K_0 + \Phi_0,$$

und durch Subtraktion dieser Gleichung von der vorangehenden wird Φ_0 eliminiert; man erhält

$$3) \quad -\frac{dN_0}{dt} = k_0 R_0 \theta l \frac{1}{K_0} C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_n^{v_n}.$$

Bezeichnet man jetzt die Indices der Bestandteile, die positive Umsatzzahlen haben, also sich bei fortschreitender Reaktion vermehren, mit $a, b, c \dots$, dagegen die Indices der abnehmenden Bestandteile mit $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, so ergibt sich

$$4) \quad -\frac{dN_0}{dt} = k_0 R_0 \theta \{l C_a^{v_a} C_b^{v_b} \dots - l K_0 C_\alpha^{v_\alpha} C_\beta^{v_\beta} \dots\}$$

Wir verfolgen nun nur den besonderen Fall weiter, dass die beiden Konzentrationenprodukte

$$c = C_a^{v_a} C_b^{v_b} \dots, \quad \gamma = K_0 C_\alpha^{v_\alpha} C_\beta^{v_\beta} \dots$$

sich wenig voneinander unterscheiden, d. h. die Reaktion sehr langsam vor sich geht, eine Bedingung, die übrigens schon wegen der Forderung unveränderlicher Temperatur erfüllt sein muss. In diesem Falle ist

$$l \frac{c}{\gamma} = 2 \frac{\frac{c}{\gamma} - 1}{\frac{c}{\gamma} + 1} = 2 \frac{c - \gamma}{c + \gamma},$$

und da nun $\frac{c + \gamma}{2}$ während der Reaktion sich wenig ändert, so kann

unter Vernachlässigung kleiner Grössen von höherer Ordnung als $c - \gamma$ gesetzt werden

$$5) \quad -\frac{dN_0}{dt} = \frac{2k_0 R_0 \theta}{c + \gamma} (c - \gamma) = M_0 C_a^{\nu_a} C_b^{\nu_b} \dots - M_0 C_a^{\nu_a} C_b^{\nu_b} \dots$$

wo M_0 und $M_0 = K_0 M_0$ Konstanten bezeichnen.

Wir führen endlich die Bezeichnungen ein, die schon S. 86 bei Behandlung des Gleichgewichts benutzt wurden. Es mögen die Mengen der bei der Reaktion sich vermehrenden Bestandteile, die anfänglich vorhanden waren, nach Äquivalenten gemessen, $A, B \dots$ heissen, ihre Umsatzzahlen a, b, \dots ; die anfänglich vorhandenen Anzahlen der Äquivalente der bei der Reaktion abnehmenden Bestandteile seien $A, B \dots$, die absoluten Werte ihrer Umsatzzahlen $\alpha, \beta \dots$; endlich möge mit x die mit n_0 proportionale Zahl der Äquivalente bezeichnet werden, die sich umgesetzt haben, nachdem die Reaktion t Sekunden gewährt hat. Dann ist

$$6) \quad \frac{dx}{dt} = -M(A+x)^a(B+x)^b \dots + M(A-x)^a(B-x)^b \dots,$$

wobei M und M neue Konstanten darstellen, und $M = MK$ ist, wenn K die nur von Druck und Temperatur abhängige Grösse bezeichnet, die auf S. 87 eingeführt wurde und den Eintritt des Gleichgewichtszustandes bedingt. Sind dann x Äquivalente umgesetzt, so ist

$$K = (A+x)^a(B+x)^b \dots : (A-x)^a(B-x)^b \dots$$

Das Gesetz, nach welchem eine langsam verlaufende Reaktion fortschreitet, wird also unter allen Umständen durch das Integral einer rationalen Funktion ausgedrückt, d. h. durch Logarithmen und rationale Funktionen. Das Gesetz von Guldberg und Waage S. 87 ist ein besonderer Fall der Gleichung 6): Bei $dx:dt = 0$ geht der kinetische Vorgang in den statischen Zustand über.

Verläuft eine Reaktion dauernd in demselben Sinne, so dass ein Gleichgewichtszustand erst eintritt, nachdem von den bei der Reaktion abnehmenden Bestandteilen einer völlig verbraucht ist, so ist $K = \infty$, also M verschwindend gegen M und die Gleichung ist zu ersetzen durch

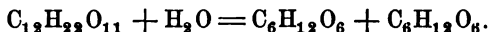
$$7) \quad \frac{dx}{dt} = -M(A+x)^a(B+x)^b \dots + N,$$

oder durch

$$7b) \quad \frac{dx}{dt} = M \cdot (A-x)^a(B-x)^b \dots$$

ersteres bei endlichem M , letzteres bei sehr kleinem M ; im ersten Falle ist M so gross, dass die Änderung des Wertes x ohne Einfluss auf das zweite Glied ist, dieses also einen konstanten Wert N behält.

Die älteste Bestätigung der Theorie bilden die Versuche Wilhelm's 1850 über die Invertierung des Rohrzuckers. In wässriger Lösung zerfällt dieser in Dextrose und Lävulose nach der Formel



Da ein Gleichgewichtszustand hier nur nach völligem Umsatz des Zuckers erreicht wird, so ist Gleichung 7b) anzuwenden. Unter Vernachlässigung der geringen Konzentrationsänderung des Wassers ergibt sich

$$8) \quad \frac{dx}{dt} = M \cdot (A - x),$$

wenn A die ursprünglich vorhandene Rohrzuckermenge, x die zur Zeit t invertierte Menge bedeutet. Dass die Mengen nach Äquivalenten zu messen sind, ist hier belanglos, wo nur ein einziger Bestandteil in der Gleichung auftritt; wir können also die Mengen A und x z. B. auch nach Grammen messen. Die Integration ergibt

$$A - x = A e^{-Mt}, \quad \text{oder} \quad \frac{A - x}{A} = e^{-Mt}$$

für die zur Zeit t noch nicht invertierte Rohrzuckermenge $A - x$. Wilhelmy verfolgte den Verlauf der Invertierung, indem er die Drehung der Polarisationssebene mass. Da diese der Zuckermenge proportional ist, kann der Drehungswinkel zur Messung der Zuckermenge dienen. Es war z. B.

nach Verlauf von	0	15	60	105	120	∞ Min.
die Drehung	$46^{\circ},75$	$43^{\circ},75$	$35^{\circ},75$	$28^{\circ},25$	$26^{\circ},0$	$-18^{\circ},70$.

Während hiernach die anfängliche Zuckermenge durch die nach sehr langer Zeit vollständige Inversion, durch $65^{\circ},45$ gemessen wird, ist

$$A - x = \begin{matrix} 65,45 & 62,45 & 54,45 & 46,95 & 44,70 & 0 \end{matrix}$$

$$^{10}\log \frac{A}{A - x} = \begin{matrix} 0 & 0,02038 & 0,07991 & 0,14427 & 0,16560 & \infty \end{matrix}$$

$$\frac{1}{t} ^{10}\log \frac{A}{A - x} = \begin{matrix} 0,00136 & 0,00133 & 0,00138 & 0,00138, \end{matrix}$$

woraus die Gültigkeit des Gesetzes zu ersehen ist.

Ostwald hat die beschleunigende Wirkung der Anwesenheit einer Säure (katalytische Wirkung) auf den Zerfall der Ester in wässriger Lösung durch Titrieren auf die jeweilig vorhandene Säure gemessen. Er setzte z. B. zu 1 ccm Methylacetat 10 ccm Salzsäure-Normallösung (1 Mol im Liter), verdünnte mit Wasser auf 15 ccm und titrierte je eine Probe nach

0 14 34 199 539 ∞ Minuten
mit verdünntem Barytwasser. Während, der freien Salzsäure entsprechend, zu Anfang zur Neutralisation

13,33

ccm

Barytwasser erforderlich waren, brauchte man, der durch Katalyse gebildeten Essigsäure entsprechend, zu den angegebenen Zeiten

0,92 2,14 8,82 13,09 14,11 ccm

mehr als zu Anfang. Durch letztere Zahl 14,11 wird die ursprünglich vorhandene, schliesslich völlig verschwundene Estermenge A gemessen, und die jeweilig noch vorhandenen Estermengen $A-x$ sind proportional den Zahlen:

14,11 13,19 11,97 5,29 1,02 0

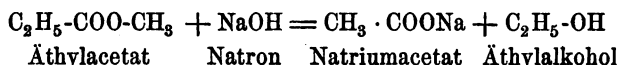
Man findet bei Anwendung Briggscher Logarithmen

$$\log \frac{A}{A-x} = 0,0293 \quad 0,0714 \quad 0,4261 \quad 1,1409 \quad 0$$

$$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x} = 0,00209 \quad 0,00210 \quad 0,00214 \quad 0,00212$$

so dass sich der Wert, welcher der Theorie nach unveränderlich sein muss, wirklich innerhalb der Versuchsgrenzen konstant erweist.

Die Verseifung der Ester bietet ein Beispiel einer zwar zu vollständigem Umsatze führenden, also nach Gleichung 7b) zu beurteilenden Reaktion, bei der jedoch zwei Stoffe ihre Konzentrationen merklich ändern. Nach der Formel



setzt sich in wässriger Lösung der Ester mit einer Base um. Die zur Zeit t umgesetzte Zahl der Molen kann man durch Titrieren nach der Base bestimmen, und wenn A und B die ursprünglich vorhandenen Molenzahlen des Esters und der Base sind, so muss sich ergeben

$$\frac{dx}{dt} = M(A-x)(B-x).$$

Durch die Umgestaltung

$$\frac{dx}{B-A} \left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{B-x} \right) = -M dt$$

wird ersichtlich, dass das Integral der Differentialgleichung, welches für $t=0$ auch $x=0$ ergeben muss, lautet

$$\frac{1}{B-A} \ln \frac{B-x}{A-x} = Mt.$$

Sind zu Anfang Base und Ester in äquivalenten Mengen vorhanden, so ist $A=B$, und die nunmehrige Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = M(A-x)^2$$

führt zu dem Integral

$$\frac{x}{A(A-x)} = Mt.$$

Nernst giebt folgende Durchrechnung einer Beobachtungsreihe nach der für $A \geq B$ gültigen Gleichung. Die nach der obigen chemischen Formel bei 10° verlaufende Reaktion wurde nach

$$t = 0 \quad 4,89 \quad 10,37 \quad 28,18 \quad \infty \text{ Minuten}$$

untersucht, indem ihr je 100 ccm entnommen und mit $\frac{1}{23,26}$ normaler Säure titriert wurden. Der Titer war

$$T = 61,95 \quad 50,59 \quad 42,40 \quad 29,35 \quad 14,92 \text{ ccm.}$$

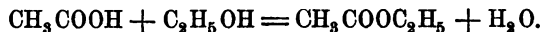
Die Division dieser Zahlen mit 23,26 giebt die Anzahl Mol im Liter, die noch von der Base vorgefunden wurden, also die Grösse $B-x$. Der zu $t=\infty$ gefundene Wert liefert $B-A$. Man erhält daher bei Einführung Brigg'scher Logarithmen

$$M = \frac{2,303 \cdot 23,26}{14,92 \cdot t} \cdot {}^{10}\log \frac{47,03}{61,95} \cdot \frac{t}{T-14,92}$$

also in guter Übereinstimmung bez.:

$$- \quad 0,0236 \quad 0,0238 \quad 0,0233 \quad -$$

Als Beispiel für die allgemeine Gleichung 6) diene endlich die Untersuchung der Esterbildung. Die Mischung eines Mols Alkohol mit einem Mol Essigsäure führt zur Bildung des Äthylacetats nach der Formel



Die zur Zeit t umgesetzte Molenzahl x muss hier, wo anfangs keins der Endprodukte vorhanden ist, der Gleichung genügen

$$\frac{dx}{dt} = M(1-x)^2 - Mx^2,$$

deren Integral mit Rücksicht auf die Bedingung $t = 0, x = 0$ lautet:

$$(a - b)(M - M')t = \log \frac{x - a}{x - b} \cdot \frac{b}{a}$$

wo a und b die Wurzeln der Gleichung sind

$$x^2 - 2 \frac{M}{M - M'} x + \frac{M}{M - M'} = 0.$$

Da im betrachteten Falle das Gleichgewicht nach Umsatz von $\frac{2}{3}$ Mol erreicht wird, d. h. $\frac{dx}{dt} = 0$ bei $x = \frac{2}{3}$ ist, so folgt

$$\frac{M}{M'} = 4, \quad a = 2, \quad b = \frac{2}{3}$$

$$\frac{4}{3}(M - M') = \frac{1}{t} \log \frac{2 - x}{2 - 3x}.$$

Guldberg und Waage haben ihre Beobachtungen nach dieser Formel geprüft und nur mässige Übereinstimmung gefunden, die wohl verbessert würde, wenn x für vollen Umsatz nicht zu genau $\frac{2}{3}$ gesetzt, sondern in jedem Falle der Beobachtung entnommen würde.

Weitere Beispiele enthalten die früher angeführten Werke von Ostwald und von Nernst.

Vierter Teil.

Die Mannigfaltigkeitsstufe der chemischen Erscheinungen.

Die Phasenregel.

Durch die für einen beliebigen homogenen Körper gültige Gleichung

$$dE \leq \theta dS - PdV + \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n$$

wird jede mögliche Änderung abhängig gemacht von denjenigen Änderungen, die zu ihrer Definition nötig sind. Nun ist der Zustand eines Körpers bestimmt, wenn ausser den in ihm enthaltenen unabhängig von einander veränderlichen n Stoffmengen $M_1, M_2 \dots M_n$ noch Temperatur θ und Druck P bekannt sind, vorausgesetzt, dass ausser Stoffänderungen nur Wärme- und Volumänderungen eintreten, insbesondere also elektrische Veränderungen oder Änderungen der Schwere- und der Oberflächenenergien ausgeschlossen bleiben. Die bezeichneten $n + 2$ Veränderlichen kann man auch in der Energiegleichung gleichartig auftreten lassen, indem man schreibt

$$d(E - \theta S + PV) \leq Sd\theta - VdP + \Pi_1 dM_1 + \Pi_2 dM_2 + \dots + \Pi_n dM_n.$$

Hier sind also alle auftretenden Funktionen $S, V, \Pi_1, \Pi_2 \dots \Pi_n$ als Funktionen von $\theta, P, M_1, M_2 \dots M_n$ anzusehen, ebenso selbstverständlich die linke Seite. Fragen wir, welcher Mannigfaltigkeit möglicher Veränderungen eine bestimmte Menge des homogenen Körpers, etwa 1 Gramm, ausgesetzt ist, so ergibt sich, da nun die Bedingung $M_1 + M_2 + \dots + M_n = 1 \text{ g}$ einzuhalten ist, die Antwort: $n + 1$. So stellen die möglichen Zustände eines Gramms Wasser offenbar eine Mannigfaltigkeit von 2 Dimensionen dar; nur Druck und Temperatur können sich ändern. Dagegen lässt ein Gramm eines Sauerstoff-Wasserstoffgemisches 3 Arten der Veränderung zu, Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis können variieren.

Etwas anders liegt die Sache, wenn gleichzeitig zwei Phasen, welche dieselben n Stoffe unabhängig veränderlich enthalten, dergestalt

ein System bilden, dass zwischen ihnen Stoffaustausch möglich ist. Wir haben dann wie S. 71

$$dE \leq \theta' dS' - P' dV' + \Pi_1' dM_1' + \Pi_2' dM_2' + \dots + \Pi_n' dM_n'$$

$$dE'' \leq \theta'' dS'' - P'' dV'' + \Pi_1'' dM_1'' + \Pi_2'' dM_2'' + \dots + \Pi_n'' dM_n''$$

also $2(n+2)$ Veränderliche θ' , P' , M_1' , M_2' ... M_n' und θ'' , P'' , M_1'' , M_2'' ... M_n'' , wissen aber, dass zwischen ihnen im Gleichgewichtsfalle $n+2$ Bedingungen bestehen

$$\theta' = \theta'', P' = P'', \Pi_1' = \Pi_1'', \Pi_2' = \Pi_2'', \dots, \Pi_n' = \Pi_n''.$$

Im Falle des Gleichgewichts ist ferner die Masse jeder Phase ein bestimmter von der Temperatur, dem Druck und den Mischungsverhältnissen abhängiger Bruchteil der Gesamtmasse. Das möge hier als Erfahrungssatz hingestellt sein, soll aber im nächsten Abschnitt aus den theoretischen Grundlagen unserer Darstellung bewiesen werden. Soll die Gesamtmasse 1 Gramm betragen, so müssen also die Ausdrücke $M_1' + M_2' + \dots + M_n'$, und $M_1'' + M_2'' + \dots + M_n''$ bestimmte Funktionen der übrigen Veränderlichen sein. Als unabhängige Veränderliche können nun die obigen $2(n+2)$ Grössen nur so lange angesehen werden, als alle, auch die das Gleichgewicht beider Phasen aufhebenden Veränderungen in Betracht kommen sollen. Dagegen bleiben, wenn die noch möglichen Veränderungen das Gleichgewicht nicht stören sollen, nur

$$2(n+2) - (n+2) - 2 = n$$

Veränderliche frei wählbar. Beispielsweise können die Zustände eines Gramms flüssigen, wie die eines Gramms dampfförmigen Wassers auf je 2 verschiedene Arten verändert werden, wie oben bemerkt wurde. Bringt man die beiden Phasen zusammen, so tritt zu den 4 Veränderlichkeiten noch eine fünfte, der Stoffübergang aus einer Phase in die andere. Aber im Gleichgewicht stehen diese 2 Gramm Wasser im allgemeinen nicht. Soll einmal hergestelltes Gleichgewicht bei den Veränderungen erhalten bleiben, so legt die Gleichheit des Drucks, der Temperatur und chemischen Intensität in beiden Phasen drei Bedingungen auf, und eine vierte ergibt sich daraus, dass der Druck eine durch das Dampfspannungsgesetz gegebene Funktion der Temperatur, und deshalb das Mengenverhältnis beider Phasen bestimmt ist. Das Gemisch hat also nur eine Stufe der Freiheit, ist eine der Veränderlichen, etwa die Temperatur gewählt, so sind alle bekannt.

Man kann sich von den Verhältnissen des einfachen Falles, den das Beispiel darstellt, auch geometrisch Rechenschaft geben, indem man zu Druck und Temperatur die chemische Intensität eines Gramms Wasser als dritte Koordinate aufträgt. Für ein Gramm flüssiges Wasser und ein Gramm Dampf erhält man zwei verschiedene Flächen oder Flächenstücke über der Druck-Temperatur-Ebene. Die beiden

durchsetzen sich in einer Kurve, d. h. wenn es Temperaturen und Drucke giebt, bei denen das Wasser sowohl flüssig als dampfförmig bestehen kann, und bei denen auch beide Phasen in Austausch treten können, so werden die Zustände, in denen das möglich ist, ein Gebilde einer Dimension bilden. Auf die allgemeinen Fälle einer Mannigfaltigkeit von mehr als zwei Dimensionen ist dieses geometrische Verfahren freilich nicht übertragbar.

Bei r Phasen endlich, bei denen zunächst $r(n+2)$ Veränderliche vorliegen, werden durch die Forderungen, dass in je 2 Phasen die Temperaturen, die Drucke und die Intensitäten gleich sein müssen, $(r-1)(n+2)$ Bedingungen auferlegt, und durch die Thatsache, dass die Masse jeder Phase ein von Temperatur, Druck u. s. w. bestimmter Bruchteil der Gesamtmasse ist, weitere r Bedingungen. Unabhängig veränderlich bleiben also

$$r(n+2) - (r-1)(n+2) - r = n+2 - r.$$

Grössen. Demgemäss bleibt, wenn n Stoffe in r verschiedenen Phasen sich befinden und in Stoffaustausch treten, ihr Gleichgewicht bei $n+2-r$ verschiedenen Arten möglicher Veränderungen bestehen, oder das Gleichgewicht von n Stoffen in r Phasen ist ein Zustand von $n+2-r$ Dimensionen.

An diesem von Gibbs entdeckten Satze wird nichts geändert, wenn in einigen Phasen weniger als n Stoffe vorhanden sind. Man kann sich dann in allen Phasen die Maximalzahl von n Stoffen vorstellen und annehmen, dass die Werte der dM zum Teil gleich Null seien (ohne es bleiben zu müssen).

In der Druck-Temperatur-Ebene lassen sich selbstverständlich auch im allgemeinen Falle die Verhältnisse veranschaulichen, soweit es sich um Änderungen von 1 und von 2 Dimensionen handelt. Ist nur ein Stoff vorhanden, so muss er in 2 Phasen, 2 Stoffe müssen in 3 Phasen, n Stoffe in $n+1$ Phasen vorhanden sein, wenn sich der Gleichgewichtszustand eindimensional ändern soll, wenn zu jedem Druck auch bereits die Temperatur bestimmt sein soll oder eine Kurve in der Druck-Temperatur-Ebene die möglichen Zustände darstellt. Hat man in dieser Ebene sich die Kurven eindimensionaler (sogenannter vollständiger) Gleichgewichtszustände verzeichnet, so liegen zwischen ihnen diejenigen Zustände, bei denen Druck und Temperatur unabhängig voneinander wählbar, also bei Vorhandensein von n Stoffen höchstens n Phasen gleichzeitig in Stoffaustausch stehen. Wie nun die vorhandenen Phasen zu je n über die einzelnen Felder der Ebene verteilt sind, ergibt sich zum Teil aus der Bedingung, dass in jeder Grenzlinie eines Feldes $n+1$ Phasen und in jedem Schnittpunkte der Grenzlinien $n+2$ Phasen zusammenstossen müssen, letzteres deswegen, weil durch den Punkt jede Veränderungsmöglichkeit ausgeschlossen ist, oder in ihm ein Zustand 0^{ter} Dimension vorliegt.

Ein Blick auf die für die möglichen Zustände eines einzigen Stoffes gültige Figur 5, S. 53 wird dies alles bestätigen.

Fälle, in denen 2 Stoffe eine Anzahl Phasen bilden, hat Roozeboom untersucht. Schweflige Säure und Wasser fanden sich in folgenden Phasen: E Eis; H festes Hydrat $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; S flüssige Säure mit geringen Wassermengen; L wässrige Lösung

schwefliger Säure; endlich ein Gasgemisch G, bestehend aus Wasserdampf und gasförmiger schwefliger Säure. Zwei flüssige Phasen müssen unterschieden werden, weil Wasser und flüssige schweflige Säure etwa wie Wasser und Äther nebeneinander bestehen können und sich wie diese Stoffe dabei gegenseitig ein wenig lösen. Die 5 Phasen können in keinen Gleichgewichtszustand miteinander treten, je 4 in vereinzelter Punkten, deren Roozeboom zwei untersucht hat,

miteinander ins Gleichgewicht treten, je 3 in Kurven, die von diesen Punkten ausgehen, je 2 in den zwischen liegenden Feldern. Soweit die Umstände beobachtet sind, werden sie durch Figur 14 wiedergegeben. Der vierfache Punkt B, bei welchem die mit E, H, L und G bezeichneten Phasen koexistieren, hat die Koordinaten $\vartheta = -2^\circ,6$, $p = 21,1$ cm und der vierfache Punkt C, bei dem die Phasen H, L, S, G koexistieren, hat $\vartheta = 12^\circ,1$, $p = 177$ cm. Nun stellt z. B. AB den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur dar, der eingehalten werden muss, damit eine wässrige Lösung von schwefliger Säure, in der Eis schwebt, mit ihrem Dampf im Gleichgewicht ist. Der Gehalt an Säure wird mit abnehmendem Druck immer kleiner in der Lösung, immer grösser im Dampf, so dass sich die Kurve dem Punkte A, dem Schmelzpunkt des Eises, nähert. Die Kurve BC ferner ist die Dampfspannungskurve einer wässrigen Lösung der schwefligen Säure, die mit dem festen Hydrat in Berührung ist, d. h. die Dampfspannungskurve der konzentrierten Lösung; ihre punktiert angegebene Fortsetzung BB' stellt nicht-umkehrbare Zustandsänderungen dar, die sogenannten überkalteten Zustände.

In dieser Weise dürfte die Figur durch die eingesetzten Bezeichnungen verständlich sein; wie die mit HL, mit HS und HG bezeichneten Felder ineinander übergehen, ist nicht untersucht worden; es ist dort offenbar der Zustand des Systems durch Druck und Temperatur im allgemeinen nicht bestimmt, das Mischungsverhältnis von H_2O mit SO_2 wirkt noch als dritte Veränderliche ein. Es werden sich also dort Gebiete vorfinden, in denen bei gegebenem Druck und gegebener

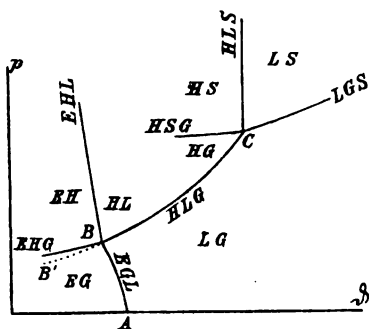


Fig. 14.

Temperatur zwei verschiedene Paare von Phasen bestehen können, wie auch Gebiete, in denen kein Phasenpaar existieren kann, die einzelnen Stoffe nur getrennt voneinander bestehen.

Das Gleichgewicht der Phasen.

Auf S. 125 ist ein Satz als Erfahrungssatz angewendet worden, der sich theoretisch herleiten lässt, und dessen von Gibbs stammender Beweis hier folgen soll. Die möglichen Veränderungen, welche ein Teil M' einer einzelnen Phase im System erleiden kann, müssen die Gleichung erfüllen

$$1) \quad dE \leq \theta dS' - P dV' + \Pi_1 dM_1' + \Pi_2 dM_2' + \dots + \Pi_n dM_n',$$

wobei

$$M_1' + M_2' + \dots + M_n' = M'.$$

Die Gleichung kann umgeformt werden in:

$$2) \quad -d\{E - \theta S' + P V' - \Pi_1 M_1' - \Pi_2 M_2' - \dots - \Pi_n M_n'\} \\ \geq S' d\theta - V' dP + M_1' d\Pi_1 + M_2' d\Pi_2 + \dots + M_n' d\Pi_n,$$

immer unter der Bedingung

$$M_1' + M_2' + \dots + M_n' = M'.$$

Da nun beim Übergang aus einer Phase in eine andere die rechts stehenden Differentiale sämtlich 0 sind, so hat die Funktion

$$3a) \quad F = E' - \theta S' + P V' - \Pi_1 M_1' - \Pi_2 M_2' - \dots - \Pi_n M_n'$$

die übrigens als ein thermodynamisches Potential oder als freie Energie bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanten chemischen Intensitäten zu bezeichnen wäre, denselben Wert, wie

$$3b) \quad F'' = E' - \theta S' + P V'' - \Pi_1 M_1'' - \Pi_2 M_2'' - \dots - \Pi_n M_n''$$

und wie jede einer anderen Phase entsprechende Funktion dieser Form, vorausgesetzt, dass die Übergänge umkehrbar sind und die Bedingung gilt

$$M' = M'' = \dots$$

Auf Grund dieser Bemerkung lässt sich die Frage beantworten, wie umkehrbare Änderungen des Drucks, der Temperatur und der Intensitäten beschaffen sein müssen, damit die Möglichkeit des Nebeneinanderbestehens jener Phasen erhalten bleibt. Offenbar müssen die Werte der Funktionen $F, F'' \dots$ in allen Phasen einander gleich bleiben, und wenn diese gemeinsame Funktion mit F bezeichnet wird, so muss die Gleichung gelten:

$$4) \quad dF = dE - \theta dS' + P dV' - \Pi_1 dM_1' - \Pi_2 dM_2' - \dots - \Pi_n dM_n' \\ - S' d\theta + V' dP - M_1' d\Pi_1 - M_2' d\Pi_2 - \dots - M_n' d\Pi_n,$$

das ist nach Gleichung 1):

$$5) \quad dF = -S' d\theta + V' dP - M_1' d\Pi_1 - M_2' d\Pi_2 - \dots - M_n' d\Pi_n,$$

wobei

$$M_1' + M_2' + \dots + M_n' = M'.$$

Man beachte wohl, dass mit dem Zeichen d , das ja jede mögliche Veränderung umfassend bezeichnen soll, hier nicht allein die Veränderungen die soeben in Gleichung 2) gleich Null gesetzt wurden, sondern noch mannigfache andere Veränderungen dargestellt werden.

Solcher Beziehungen wie 5) bestehen soviel als Phasen nebeneinander existieren, etwa r . Die Elimination von F ergibt also $r - 1$ Beziehungen zwischen den Differentialen $d\theta$, dP , $d\Pi_1$, $d\Pi_2 \dots d\Pi_n$, die erfüllt sein müssen, wenn diese Veränderungen das Gleichgewicht zwischen den Phasen nicht aufheben sollen.

Zusammen mit der Unveränderlichkeit der Gesamtmasse liegen also r Beziehungen vor, die als Bestimmungen der Masse jeder der r Phasen geschrieben werden können, wie das im vorigen Abschnitt als Erfahrungsergebnis hingestellt worden ist.

Ist nur ein Stoff in zwei Phasen vorhanden, so ist

$$dF = -S' d\theta + V' dP - M' d\Pi = -S'' d\theta + V'' dP - M'' d\Pi \\ M' = M''$$

daher

$$6) \quad (S'' - S') d\theta = (V'' - V') dP$$

eine Gleichung, die auf die Beziehung 7) S. 49 führt.

Bei 2 Stoffen in 2 Phasen heissen die Gleichungen

$$dF = -S' d\theta + V' dP - M_1' d\Pi_1 - M_2' d\Pi_2 \\ = -S'' d\theta + V'' dP - M_1'' d\Pi_1 - M_2'' d\Pi_2, \\ M_1' + M_2' = M_1'' + M_2''$$

und geben

$$7) \quad (S'' - S') d\theta = (V'' - V') dP - (M_1'' - M_1') d(\Pi_1 - \Pi_2).$$

Ist also $M_1'' = M_1'$, demnach auch $M_2'' = M_2'$, d. h. haben beide Phasen das gleiche Mischungsverhältnis, so gilt dieselbe Gleichung wie bei einem Stoffe. Sind die Mischungsverhältnisse beider Phasen verschieden, so beachte man, dass zwischen den zunächst gegebenen 4 Veränderungsmöglichkeiten $d\theta$, dP , $d\Pi_1$, $d\Pi_2$ ausser der in Rede stehenden Beziehung noch die besteht, welche ausdrückt, dass die der Veränderung unterworfenen Menge der Mischung unveränderlich, etwa

130 IV. Die Mannigfaltigkeitsstufe der chemischen Erscheinungen.

1 Gramm, ist. Es wird also möglich sein, alles von den 2 Veränderlichen θ und P abhängig zu machen. Obige Gleichung lässt sich daher so schreiben:

$$\begin{aligned} 8) \quad & \left[S'' - S' + (M_1'' - M_1') \frac{\partial (\Pi_1 - \Pi_2)}{\partial \theta} \right] d\theta = \\ & = \left[V'' - V - (M_1'' - M_1') \frac{\partial (\Pi_1 - \Pi_2)}{\partial P} \right] dP. \end{aligned}$$

Ist bei einem gewissen Mischungsverhältnis der rechts stehende Faktor von dP gleich Null, demnach $d\theta : dP = 0$, so hat die Dampfdruckkurve eine der Druckachse parallele Tangente, ein Fall, auf welchen Duhem gewisse Erscheinungen zurückgeführt hat, die sich bei der Verflüssigung von Gasgemischen zeigen.

Statt Druck und Temperatur kann man auch Druck und Mischungsverhältnis als unabhängige Veränderliche einführen, wobei letzteres durch M_1' gegeben sein möge. Man erhält

$$\begin{aligned} 8b) \quad & (S'' - S') \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} dP + \frac{\partial \theta}{\partial M_1'} dM_1' \right) = (V'' - V) dP \\ & - (M_1'' - M_1') \left[\frac{\partial (\Pi_1 - \Pi_2)}{\partial P} dP + \frac{\partial (\Pi_1 - \Pi_2)}{\partial M_1'} dM_1' \right]. \end{aligned}$$

Bei konstantem Druck, $dP = 0$, ist $\partial \theta : \partial M_1' = 0$, wenn $M_1'' = M_1'$ d. h. die Temperatur ist bei unverändertem Druck ein Maximum oder Minimum für den Fall, dass beide Phasen das gleiche Mischungsverhältnis zeigen (Gibbs).

In entsprechender Art beweist man durch Einführung von θ und M_1' als unabhängige Veränderliche, dass unter allen Mischungen gleicher Temperatur diejenige den grössten oder kleinsten Druck ausübt, bei der beide Phasen dasselbe Mischungsverhältnis zeigen.

Chemische Reaktionen, die von mehreren Parametern abhängen.

Die Grundlage aller rechnenden Chemie bildet die Messung der reagierenden Stoffmengen nach verschiedenen Masseinheiten; jedem in chemischer Hinsicht anderen Stoffe kommt ein anderes Mass für seine Masse zu, das als sein Mol bezeichnet wird und neben dem für gewisse besondere Zwecke noch die als Atom- und Äquivalentgewichte bezeichneten Bruchteile benutzt werden. Nun tritt die Masse in allen unseren Energiegleichungen in der Form auf, dass ihr Differential in die chemische Intensität multipliziert erscheint, also als Quantitäts- oder Kapazitätsfunktion (vergl. S. 25) der chemischen Energie.

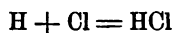
Die Chemie hat bis in die letzten Jahrzehnte in mathematischer

Hinsicht nichts anderes geleistet, als eine für ihre Zwecke geeignete Messung der Stoffmengen durchzuarbeiten; durch Ausbildung des Begriffs Molekulargewicht gelang es ihr, die grösste Zahl der chemischen Vorgänge als Prozesse darzustellen, die von einem einzigen unabhängigen Parameter abhängen, d. h. es gelang ihr, die Massen so zu messen, dass, wenn man die Veränderung kennt, die eine Stoffmenge während eines chemischen Prozesses erfahren hat, man sie für alle mitreagierenden Stoffe anzugeben vermag. So haben wir in unseren Gleichungen für einfache chemische Reaktionen immer die Glieder der chemischen Energie zu einem einzigen Gliede von der Form $\Pi_0 dM_0$ vereinigt.

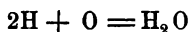
Wie nun die neuere mathematische Entwicklung der Chemie alle Aufmerksamkeit auf den Intensitätsfaktor Π richtete, die Behandlung des Quantitätsfaktors M aber als bekannt voraussetzen durfte, so haben auch wir in unserer Darstellung uns bisher nicht mit stöchiometrischen Dingen beschäftigt, z. B. auch keinen Anlass gehabt, auf Hypothesen über die molekulare Konstitution einzugehen, die ja bisher sich nur in der Leichtigkeit bewährt haben, mit der sie die Massenverhältnisse zu überblicken gestatten.

Es empfiehlt sich jetzt am Schlusse, auch der Stöchiometrie, diesem ältesten Zweige der mathematischen Chemie eine Untersuchung zu widmen, welche diejenigen Prozesse betreffen soll, die nicht von einem einzigen Parameter abhängen.

Die Reaktionen



und



bezeichnen zwei je von einem einzigen Parameter abhängige Vorgänge, einfache chemische Reaktionen.

Misst man jeden der vorkommenden Stoffe nach Molen, und tritt während einer beliebigen, hinreichend kleinen Zeit H mit x , Cl mit y , O mit z Atomen, HCl mit u , H_2O mit v Molen in Reaktion, so ist notwendig

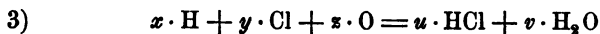
$$1) \quad x = y = u, \text{ bez. } \frac{x}{2} = z = v,$$

also sind die Verhältnisse der reagierenden Stoffe bestimmt, nur eine der Mengen beliebig und durch sie die andern bekannt.

Liegt nun aber ein Gemisch von H , Cl und O vor, so bleibt, auch wenn man sicher ist, dass nur obige Reaktionen in ihm vorgehen, eine Unbestimmtheit. Die Wasserstoffmenge zerfällt nämlich jetzt in 2 Teile, in x_1 und x_2 Molen, so dass

$$2) \quad x = x_1 + x_2, \quad x_1 = y = u, \quad x_2 = 2z = 2v,$$

wenn die Reaktionen glatt aufgehen, d. h. kein unverbrauchter Rest von H , Cl oder O zurückbleiben soll. Auch folgt aus



nach dem Satze von der Erhaltung des Stoffes

$$4) \quad x = u + 2v, \quad y = u, \quad z = v,$$

wie vorher. Hier sind demnach die Verhältnisse nicht völlig bestimmt, vielmehr zwei der Grössen, etwa x und y , willkürlich wählbar, — die chemische Reaktion ist hier ein Vorgang, der von zwei Parametern abhängt.

Allerdings ist die Willkür dadurch beschränkt, dass alle vorkommenden Grössen positiv sein müssen. Wählt man also $x=1$, so muss für y und z (bez. für u und v) die Bedingung erfüllt werden $y + 2z = 1$ bei positiven y und z . Denkt man sich y und z als rechtwinklige Koordinaten (Fig. 15), so wird die Bedingung $y + 2z = 1$ durch alle Punkte einer Geraden erfüllt, und die weitere Bedingung positiver Werte durch die Punkte dieser Geraden, die im ersten Quadranten liegen, durch die Punkte der Strecke AB . Es darf daher, nachdem $x=1$ gewählt ist, y nur kleiner als 1, z kleiner als $\frac{1}{2}$ gewählt

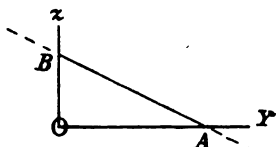


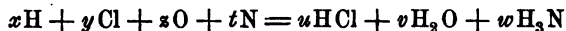
Fig. 15.

werden.

Hiernach ist sogleich zu übersehen, dass die reagierenden Stoffmengen bei jeder chemischen Reaktion stöchiometrisch durch soviel lineare homogene Gleichungen von der Form 4) verknüpft sind, als chemische Elemente in Reaktion treten. Ist diese Zahl n , so liegt eine einfache chemische Reaktion vor, wenn $n + 1$ Stoffe in die Reaktionsgleichung 3) eingehen. Gehen s Stoffe in sie ein, so hängt die Reaktion von $s - n$ Parametern ab, denn die n Gleichungen jener Art enthalten $s - 1$ Verhältnisse, und gestatten n derselben von den übrigen $s - 1 - n$ Verhältnissen abhängig zu machen, also von $s - n$ willkürlichen Grössen.

Wie nun nach Art obigen Beispiels alle Möglichkeiten einer von zwei Parametern abhängigen Reaktion durch die Punkte einer Geraden veranschaulicht werden können, die im ersten Quadranten liegen, so können die Punkte einer Ebene, die im ersten Oktanten liegen, zur Darstellung der noch vorhandenen Möglichkeiten bei Reaktionen dienen, die von drei Parametern abhängen.

So folgen aus der Reaktionsgleichung



die Bedingungen

$$x = u + 2v + 3w, \quad y = u, \quad z = v, \quad t = w,$$

also 4 Bedingungen für 7 Unbekannte. Wählt man $x=1$ und ausserdem u und v willkürlich, so ist die Willkür doch durch die Vorschrift, dass in der Gleichung

$$u + 2v + 3w = 1$$

w eine positive Zahl sein muss, in etwas beschränkt. Denkt man sich die w -Achse senkrecht zur Tafelebene (u, v), so sind nur diejenigen Wertepaare u, v brauchbar, zu denen ein positives w , also ein Punkt des im positiven Oktanten liegenden Ebenenstückes gehört, dies sind die Punkte des schraffierten Dreiecks OAB (Fig. 16).



Fig. 16.

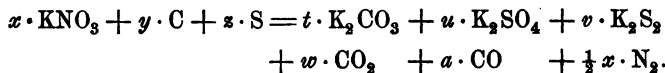
Man sieht hieraus, dass man auch bei drei unabhängig wählbaren Veränderlichen räumliche Betrachtungen umgehen kann. Es genügt, zu beachten, dass

$$u + 2v - 1 = -3w$$

eine negative Grösse sein muss; und das ist für alle Punkte u, v des Dreiecks OAB der Fall, während für die Punkte der Geraden AB das Trinom $u + 2v - 1 = 0$, für die jenseits liegenden Punkte positiv ist.

Noch bei vier Veränderlichen ist es in dieser Weise möglich, die räumliche Anschauung zu Hülfe zu nehmen. Das möge an dem Beispiel beleuchtet werden, auf welches derartige Betrachtungen zuerst angewendet worden sind. Debus¹⁾ hat 1882 und 1891 die Schiesspulverreaktion als eine chemische Reaktion behandelt, die von mehreren Veränderlichen abhängt, worauf später von Nickel²⁾ andere technisch-chemische Vorgänge unter den gleichen Gesichtspunkt gebracht worden sind.

Kalisalpeter, Kohlenstoff und Schwefel bilden bei der Explosion Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat, Zweifach-Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff nach der Reaktionsgleichung



Die Gleichung ist so geschrieben, dass ein Element, der Stickstoff, und eine der Unbekannten, die Molenzahl des Stickstoffs, aus der weiteren Erörterung entfällt, und für die verbleibenden 8 Unbekannten und 4 Elemente ergeben sich die 4 Bedingungen

$$\begin{aligned} x &= 2t + 2u + 2v \\ y &= t & + w & + a \end{aligned}$$

¹⁾ Ann. d. Chem. 212, 213, 265.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 1892 ff.

$$z = u + 2v$$

$$3x = 3t + 4u + 2w + a$$

aus denen folgt:

$$7t = x + 2y - 4z - a$$

$$7u = 5x - 4y + z + 2a$$

$$14v = -5x + 4y + 6z - 2a$$

$$7w = -x + 5y + 4z - 6a.$$

Wir wählen mit Debus $x=16$ und fragen nun, wie die übrigen Stoffe gewählt werden müssen, damit die Reaktion glatt aufgeht. Wir führen ein rechtwinkliges räumliches Koordinatensystem (Fig. 17) ein, y und z in der Tafelebene, a dazu senkrecht. In diesem sind die Ebenen

$$0 = 16 + 2y - 4z - a$$

$$0 = 80 - 4y + z + 2a$$

$$0 = -80 + 4y + 6z - 2a$$

darzustellen, deren Tafelspuren das Dreieck PQR bilden. Die Ebenen selbst bilden ein Prisma, dessen Kanten sich der y -Richtung parallel projizieren, und nur die innerhalb des Prismas liegenden Punkte haben Koordinaten y, z, a , welche die rechten Seiten obiger Gleichungen also auch die Werte t, u und v positiv machen. Damit auch w positiv werde, müssen endlich die Punkte noch unterhalb der Ebene

$$0 = -16 + 5y + 4z - 6a$$

gewählt werden, der die Punkte der Prismenkanten angehören, die sich nach P', Q', R' projizieren, und der als Tafelspur die mit $w=0$ bezeichnete Gerade angehört, — wie das alles aus den ersten Grundlagen der analytischen Geometrie des Raumes ersichtlich ist¹⁾.

Man kann jetzt in der Figur mit einem Blicke alle Pulversätze übersehen, die glatt aufgehende Reaktionen liefern. Es sind die, welche auf 16 Mol Salpeter, soviel Mol C und S besitzen, als die Koordinaten der Punkte anzeigen, die innerhalb des Fünfecks $PQRR'P'$ liegen.

¹⁾ Hauptsächlich kommt der Lehrsatz in Betracht: Der in xyz lineare Ausdruck $Ax + By + Cz + D$ hat für alle Punkte xyz , die auf derselben Seite der Ebene $Ax + By + Cz + D = 0$ liegen wie der Koordinatenanfang das Vorzeichen von D , für die Punkte der entgegengesetzten Seite das entgegengesetzte.

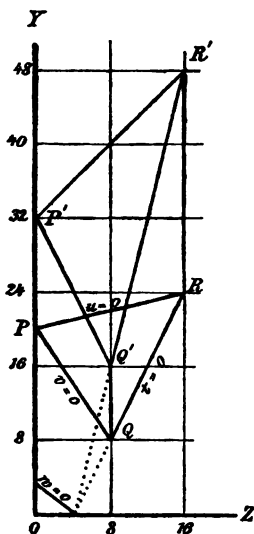


Fig. 17.

Debus beschränkt sich darauf, die Pulversätze anzugeben, welche bei glatt aufgehender Reaktion kein Kohlenoxyd liefern, bei denen $a=0$ ist. Sie werden vom Dreieck PQR bezeichnet, und Debus liefert den Nachweis, dass alle neueren Pulver dieser Fläche angehören, während die ältesten Mischungen durch über sie hinaus fallende Punkte gekennzeichnet werden.

Das entwickelte Gasvolum ist (vergl. S. 15)

$$V = \left(w + a + \frac{x}{2}\right) 22400 = \frac{22400}{28} (10x + 20y + 16z + 4a) \text{ ccm}$$

bei einem Satz von

$$G = x \cdot 101 + y \cdot 12 + z \cdot 32 \text{ Gramm}$$

und dieselbe Quantität liefert eine Wärmemenge

$$\begin{aligned} W &= t \cdot 279530 + u \cdot 344640 + v \cdot 108000 \\ &+ w \cdot 97000 + a \cdot 29000 - x \cdot 119480 \\ &= 144196x - 16929y - 8783z - 11036a, \end{aligned}$$

wobei die Bildungswärmen der reagierenden Stoffe als Faktoren ihrer bez. Molenzahlen auftreten.

Setzt man wieder $x=16$ und $a=0$, so ergibt sich, wie hier nicht weiter ausgeführt zu werden braucht, grösste Volumentwicklung im Punkte P , grösste Wärmeentwicklung im Punkte Q , sowohl wenn man Sätze von gleichem Gewicht als wenn man Sätze von gleichem Salpetergehalt vergleicht. Im ersten Falle hat man die grössten Werte für $\lambda = V:G$ bez. $\lambda' = W:G$, im zweiten die grössten Werte von V bez. W zu suchen. Dabei ist λ dem Teilverhältnisse proportional, nach welchen der Winkel der Geraden $V=0$ gegen die Gerade $G=0$ von der Geraden $V-\lambda G=0$ geteilt wird, und entsprechend ist λ' zu deuten.

Register.

Absolutes Mass 12, 47, 59.
Absolute Temperatur 14.
Absorption 78.
Adiabatisch 30, 31.
Äquivalentzahlen 61, 86.
Aggregatsänderung 50.
Allotrop 53.
Ammoniumkarbaminat 96.
Amper 58.
Arrhenius 76, 78, 94, 103, 113.
Avogadro 15, 40.

Beckmann 103.
Berthelot 44, 98.
Bestandteil 78.
Beweglichkeit 112.
Bewegungsenergie 11.
Bildungswärme 7, 20.

Carnot 32.
Chemometer 65.
Clapeyron 49.
Clarkelement 63.
Clausius 38.
Coulomb 61.

Dampfdruckerniedrigung 98, 101, 106.
Dampfmaschine 33.
Daniellelement 62.
Debus 133.
Dewille 54, 91.
Dieterici 3, 14, 18, 52.
Differentialquotient 56.
Diffusion 111.
Dissociation 54, 89, 95, 103.
Dissociation, elektrolytische 95.
Dissociationsgrad 66, 90, 96.

Druck 13.
Druck, osmotischer 106, 110.
Duhem 44, 130.
Dyne 12.

Eigenenergie 1.
Einfache Reaktion 79.
Elektromotorische Kraft 58 ff., 78.
Elemente, galvanische 63.
Enantiotrop 53.
Energie, elektrische 58.
Energie, freie 17, 44, 128.
Energie, kinetische 11, 111.
Energie, potentielle 11.
Energiefaktoren 25.
Energieprinzip 1.
Entropie 38, 42, 71.
Erg 12.
Ester 97, 120.

Faraday 61.
Fick 112.
Freie Energie 17, 44, 128.
Freiheitsstufe 125.

Gase 15, 28, 30, 39.
Gasgemische 39.
Gaskonstante 15.
Gefrierpunktserniedrigung 98, 101.
Gibbs 42, 45, 47, 62, 72, 78, 91, 126, 128, 130.
Glatt aufgehen 131.
Gleichgewicht, chemisches 85, 119.
Gleichgewicht der Phasen 128.
Gleichgewicht, vollständiges 126.
Gockel 63.
Graham 106.
Guldberg 87, 119.

Halbdurchlässig 106.
v. Helmholtz 62.
Henry 79.
Hess 2, 85.
Hittorf 67.
Hochverdünnt 99.
van't Hoff 53, 84, 102, 108.
Horstmann 6, 44, 55.

Intensität 25.
Intensität, chemische 47, 64, 70, 74 ff.
110.
Invertierung 120.
Ionen 65, 94, 114.
Isambert 97.
Isoliertes System 46, 71.
Isotherm 30, 31.
Jahn 62.
Joule 13, 59.
Jodwasserstoff 87.

Kalkspat 55.
Kalorie 3.
Kapazität 25.
Katalyse 120.
Kinetische Energie 11.
Kirchhoff 10, 57.
Knallgas 9, 18, 22.
Kochsalz 68, 103.
Kohlendioxyd 92.
Kohlenstoff 8.
Kohlrausch 65, 96, 115.
Konzentration 41, 75 ff.
Konzentrationenprodukt 82, 85, 118.
Krafteinheit 12.
Kreisprozess 32.

Laplace 2.
Lavoisier 2.
Le Chatelier 92, 98.
Lehmann 53.
Leitvermögen 65, 96, 115.
Lemoine 88.
Loeb 69.
Lösungen 53, 57, 85, 94, 98 ff.
Lösungswärme 57.

Mannigfaltigkeit 124.
Mariotte-Gay Lussacsches Gesetz 28.
Mol 4.
Molekularvolum 15.
Molenzahl 40, 98 ff.
Monotrop 53.

Naumann 19.
Nernst 69, 88, 113, 122.

Neumann 33, 42.
Nickel 133.
Ohm 58.
Osmotischer Druck 106.
Ostwald 3, 4, 23, 65, 120.

Parameter 1, 80, 130.
Péan de St. Gilles 98.
Pfeffer 106, 109.
Phasen 45 ff.
Phasenregel 126.
Phosphor 103.
Planck 7, 41.
Poincaré 39.
Potential, elektrisches 58.
Potential, thermodynam. 44, 74, 128.
Potentielle Energie 11.

Quantität 25.

Raoult 102.
Reaktionsäquivalent 86.
Reaktionswärme 5, 17, 88.
Regnault 9, 19, 51, 58.
Reicher 53.
Roozeboom 127.

Salmiak 54.
Salzsäure 6.
Scheffer 116.
Schiesspulver 133.
Schwefelkohlenstoff 103.
Schwefelsäure 5.
Schweflige Säure 127.
Siedepunktserhöhung 98, 101.
Spannungskurve 50.
Spezifisches Gewicht 15.
Spezifisches Volum 15.
Stickstoffhyperoxyd 91.
Stöchiometrie 3, 131.
Stohmann 23.

Teildruck 40.
Terpentinöl 102.
Thermochemie 5.
Thermoneutralität 85.
Thomsen 5 ff., 23, 58.
Thomson 50.
Troost 91.

Überführungszahl 68.
Überkaltung 53.
Umkehrbar 33.
Umsatzzahlen 80.